
ECOLE POLYTECHNIQUE - PALAISEAU
ÉCOLE DOCTORALE DE L'X

THÈSE

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences
de l'Ecole Polytechnique
Mention : Chimie

Présentée et soutenue par
Romaric HOUDARD

Nouveaux complexes de phosphaalcènes à polarité normale et inverse

Thèse dirigée par Dr Nicolas MÉZAILLES
préparée au Laboratoire Hétéroéléments et Coordination
soutenue le 8 novembre 2013

Jury :

<i>Présidente :</i>	Angela MARINETTI	-	CNRS
<i>Rapporteurs :</i>	Karine COSTUAS	-	CNRS
	Patrick-Yves TOULLEC	-	ENSCP
<i>Directeur :</i>	Nicolas MÉZAILLES	-	CNRS
<i>Examinatrice :</i>	Corinne GOSMINI	-	CNRS

Résumé – Abstract

Résumé

Ce travail de thèse traite de l'étude de la coordination de ligand phosphorés comportant une double liaison $P=C$ sur des métaux riches, notamment le $Ni(0)$ et le $Pt(0)$. La coordination donne lieu à une isomérisation des fonctions phosphaalènes en benzophospholane par insertion du phosphore dans une liaison $C-H$ du supermésityl lié au phosphore. Un mécanisme réactionnel a été proposé. Ce mécanisme, appuyé par des calculs théorique, rationalise les observations expérimentales (notamment les intermédiaires observés). Une autre partie du travail s'intéresse à la coordination de ligand de type phosphaalène à polarité inversée par la présence d'un ou plusieurs atomes d'azote en α du carbone de la liaison $P=C$. Leur capacité à donner deux paires libres a été étudiée ainsi que leur éventuelle application comme précurseurs de phosphinidènes.

Abstract

This doctoral thesis is dedicated to the study of coordination of phosphorus ligand bearing a $P=C$ double bond on electron-rich metals, typically $Ni(0)$ and $Pt(0)$. Coordination leads to an isomerization of the phosphalkene moiety in benzophospholane by insertion of phosphorus into a $C-H$ bond of the phosphorus-beared supermesityl. A mechanism for this reaction is proposed, which is backed by quantum calculations and which correlated observed results (especially observed intermediates). Another part of this work is dedicated to the study of coordination of inversely polarized phosphalkenes. Those species bear one or several nitrogen atom in α of the carbon of the $P=C$ double bond. Their ability to give two lone pairs was studied as well as a potential application as phosphinidene precursors.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Nicolas MÉZAILLES pour m'avoir accompagné durant ce travail. Je remercie aussi les différents directeurs du laboratoire qui se sont succédés entre le début et la fin de ce travail : François NIEF, Corinne GOSMINI et bien sûr Pascal LE FLOCH, disparu trop tôt et qui savait comme personne communiquer sa passion pour la chimie de coordination et la catalyse.

Je remercie aussi tous les chercheurs du laboratoire *Hétéro-éléments et Coordination* : Audrey AUFRANT, Yves JEAN et plus particulièrement Xavier LE GOFF et Louis RICARD pour les structures cristallographiques et les bons conseils sur l'utilisation des serveurs de calculs, sans oublier bien sûr Duncan CARMICHAEL pour les longues discussions sur la chimie et *Life, the Universe and Everything*.

Je remercie aussi Patrick-Yves TOULLEC, Karine COSTUAS et Angela MARINETTI pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie aussi Johan FRANÇOIS, Jean-Michel WIERNIEZKY, Anne-Florence EYSSAUTIER et Martine ROUYER sans qui le fonctionnement du laboratoire aurait été plus problématique.

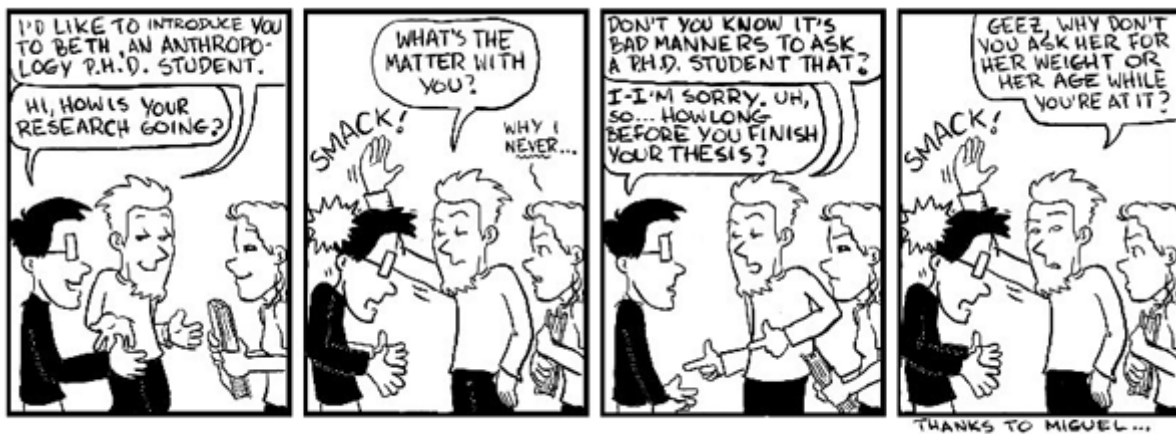
Je remercie bien sûr mes prédécesseurs, notamment Guillaume CORTIAL, pour les heures à patauger dans l'huile derrière les boîtes à gants, Aurélien MONCOMBLE et Jeanne-Marie BEGUIN (la *Cobalt Team*) pour les bons moments et les discussions presque philosophiques, Elina PAYET pour les rudiments de créole réunionnais et Eric MULLER pour m'avoir prouvé qu'on pouvait quand même jongler après une soirée bien arrosée mais aussi Christian KLEMPES pour le stage de catalyse de M1, Thibault CANTAT pour le modex, Guillem MORA et Olivier PIECHACZYK pour le stage de M2, ainsi que Matthias BLUG et Antoine BUCHARD.

Je remercie bien sûr mes camarades, notamment Aurélien MOMIN pour ces longues années de complicité et pour avoir supporté mes plaisanteries de mauvais goût, Aurélie ESCALLE pour son sourire, Sophie CARENCO pour son courage à supporter les railleries sur la DGA et les nanos ainsi que Matthieu DEMANGE. Je n'oublie pas Yann ODABACHIAN qui, bien que résidant un étage plus haut, a toujours été un bon camarade et a fait naître chez moi une fascination pour les castors.

Je remercie aussi mes successeurs : Thi Phuong Anh CAO pour sa bonne humeur,

Marie FUSTIER pour son auto-dérision à toute épreuve, Stéphanie LABOUILLE, Elsa MARTINEZ-ARRIPE, Hadrien HEUCLIN, Philippe RIBAGNAC, Emmanuel NICOLAS et Martin CORPET.

Je remercie enfin ma famille pour son soutien (et ses questions embarrassantes) ainsi que deux de mes collègues actuels Farah KADDOURI et Andréas LYBÉRIS pour leurs encouragements dans la dernière ligne droite.



JORGE CHAM ©THE STANFORD DAILY

"Piled Higher and Deeper" by Jorge Cham www.phdcomics.com

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Les phosphines en chimie de coordination	1
1.2	Le phosphore à basse coordinence	3
1.3	Présentation du sujet	24
2	Isomérisation des phosphaalènes par les métaux réduits	27
2.1	Introduction	28
2.2	Premières expériences	45
2.3	Bibliographie : isomérisation des Mes [*] P	50
2.4	Expériences avec un ligand monodentate	58
2.5	Calculs des mécanismes réactionnels	63
2.6	Conclusion	84
3	Etude de complexes de phosphaalènes à polarité inversée	87
3.1	Introduction	87
3.2	Étude de coordination	97
3.3	Tests en catalyse	120
3.4	Alkylation du phosphore	124
3.5	Conclusion	131
4	Vers des précurseurs de phosphinidène ?	133
4.1	Introduction	133
4.2	Résultats expérimentaux	154
4.3	Conclusion	176
5	Conclusions et perspectives	179
5.1	Conclusions générales	179
5.2	Perspectives	182
A	Récapitulatif des espèces numérotées	185
A.1	Chapitre 2	186

A.2	Chapitre 3	187
A.3	Chapitre 4	188
B	Partie expérimentale	189
B.1	Remarques générales	190
B.2	Chapitre 2	190
B.3	Chapitre 3	195
B.4	Chapitre 4	200
C	Structures cristallographiques	207
C.1	Chapitre 2	207
C.2	Chapitre 3	215
C.3	Chapitre 4	226
D	Structures Calculées	251
D.1	Chapitre 2	251
D.2	Chapitre 3	310
D.3	Chapitre 4	344
	Bibliographie	361

Chapitre 1

Introduction

Contents

1.1	Les phosphines en chimie de coordination	1
1.2	Le phosphore à basse coordinence	3
1.2.1	Phosphinines [8]	4
1.2.2	Phosphaalcènes	12
1.2.3	Phosphaalcènes à polarité inversée	21
1.3	Présentation du sujet	24

1.1 Les phosphines en chimie de coordination

Parmi les ligands utilisés en chimie de coordination, les phosphines occupent une place de choix. Ce succès s'explique à la fois par l'existence de méthodes de synthèses efficaces, mais aussi par leurs propriétés électroniques et stériques [1, 2]. Les phosphines possèdent une paire électronique libre qu'elles peuvent donner à une orbitale vacante d'un métal de transition pour former une liaison (SCHÉMA 1.1). Elles se comportent donc comme des ligands de type L. Par rapport aux amines, la paire libre des phosphines est plus polarisable (molle), ce qui lui permet une liaison plus efficace avec les métaux de transition, qui sont eux aussi plutôt mous [3].



Schéma 1.1. Les phosphines possèdent une paire libre sur le phosphore qu'elles peuvent donner à un métal

La donation du phosphore au métal peut être régulée via l'utilisation de différents substituants sur le phosphore : les substituants alkyles donnant le plus, et les substituants aryles le moins. La force de la liaison R_3P-M s'explique aussi par la possibilité de rétrodonation d'électrons d'une orbitale pleine du métal vers les orbitales σ_{P-C}^* de la phosphine (SCHÉMA 1.2).

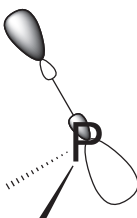


Schéma 1.2. L'orbitale σ_{P-C}^* peut accepter la rétro-donation d'électrons provenant des orbitales occupées du métal

Il est également possible de moduler cet effet de rétrodonation en choisissant les substituants du phosphore. Les orbitales 3s et 3p étant plus hautes en énergie que les orbitales 2s et 2p des substituants alkyles, aryles, amidures ou alcoxydes, les orbitales σ_{P-C}^* sont d'autant plus basses en énergie et centrées sur le phosphore que les substituants sont électronégatifs. Donc ces orbitales sont d'autant plus accessibles que les substituants sont électronégatifs et la phosphine d'autant plus apte à la rétrodonation [2]. Ces propriétés permettent aux phosphines de stabiliser de nombreux états d'oxydation sur pratiquement tous les métaux de transition, particulièrement ceux de la droite du tableau périodique.

De plus, la barrière d'inversion du phosphore est plus conséquente (29 à 35 kcal/mol) [4] que celle des amines (5 à 7 kcal/mol) [5] (SCHÉMA 1.3) : alors que ces dernières s'inversent en permanence à température ambiante, les phosphines ne s'inversent pas à cette température. On peut ainsi isoler des phosphines chirales lorsque les 3 substituants du phosphore sont différents, ce qui permet de synthétiser des complexes asymétriques avec un centre asymétrique sur le phosphore (donc au plus près du centre métallique) pour la catalyse stéréosélective [6, 7].

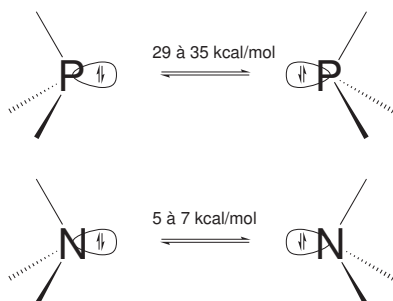


Schéma 1.3. La barrière d'inversion des phosphines plus conséquente que celle des amines permet la synthèse de phosphines chirales stables à température ambiante [4, 6, 7]

Enfin, des méthodes de synthèse permettent de faire des ligands comportant plusieurs motifs phosphines sur la même molécule et/ou d'autres groupes donneurs en plus de la phosphine. Toutes sortes de ligands avec plusieurs sites de coordinations sont ainsi accessibles : chélatants, pinceurs, dendritiques.

1.2 Le phosphore à basse coordinence

Si elles sont de loin les plus utilisées, les phosphines ne sont pas les seules espèces phosphorées utilisables en coordination des métaux de transition. Les espèces de P^{III} à basse coordinence comme les phosphaalcènes, les phosphinines, les phospholyles ont aussi un intérêt en chimie de coordination (SCHÉMA 1.4).

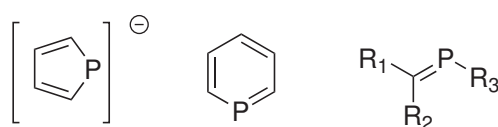


Schéma 1.4. Les phospholyles, les phosphinines et les phosphaalcènes sont des espèces où le P^{III} n'a une valence que de deux

En effet, ces espèces possèdent une paire libre avec un fort caractère s (environ $2/3s$ et $1/3p$, c'est-à-dire l'opposé de celle de l'atome d'azote des motifs $C=N$), qui ne constitue pas l'orbitale HO et qui les rend peu directionnelles et donc moins aptes au recouvrement σ [8, 9] (Tableau 1.1). Le phosphore porte une charge résiduelle positive due à la différence d'électronégativité entre P et C, même si la liaison $P=C$ n'est elle presque pas polarisée [8, 10].

Cependant, comportant un système π , ces espèces possèdent une orbitale π^* (qui est aussi l'orbitale BV) plus accessible que les orbitales σ^* des phosphines. Ces espèces sont donc plus aptes à accepter la rétrodonation du métal que les phosphines. Les caractéristiques de ces ligands sont donc très différentes de celles des phosphines (SCHÉMA 1.5).

Tableau 1.1: Orbitales frontières du phosphaalcène parent : la HO n'est pas la paire libre, et la BV est l'orbitale $\pi_{P=C}^*$ (OM représentées à 97 % de probabilité)

HO-1	HO	BV
$E=-0,2879$ u.a.	$E=-0,2797$ u.a.	$E=-0,0746$ u.a.

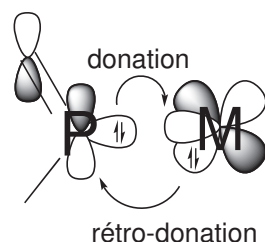


Schéma 1.5. L'orbitale $\pi_{\text{P}=\text{C}}^*$ peut accepter la rétro-donation d'électrons provenant des orbitales occupées du métal [8]

On peut voir la forme des orbitales frontières de $\text{HP}=\text{CH}_2$ calculées par DFT (en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et la base 6-31+G* sur tous les atomes) sur le Tableau 1.1. On y voit le fort caractère *s* de la paire libre (66 % *s*, 34 % *p*; voir D.2 page 310 pour les détails des calculs), ainsi que la faible polarisation de l'orbitale $\pi_{\text{P}=\text{C}}$ (qui est à 47 % sur le phosphore et à 53 % sur le carbone, contrairement à l'orbitale $\sigma_{\text{P}-\text{C}}$ qui est à 37 % sur le phosphore et à 63 % sur le carbone). L'orbitale $\pi_{\text{P}=\text{C}}^*$ est polarisée sur le phosphore à 53 % et à 47 % sur le carbone, ce qui est favorable pour accepter la rétrodonation du métal (car l'orbitale a un développement important à proximité du métal).

1.2.1 Phosphinines [8]

Les phosphinines sont les analogues phosphorés des pyridines (SCHÉMA 1.6). Elles comportent un atome de phosphore pris dans un cycle à six chaînons. Le phosphore y a donc une valence de 2 et un degré d'oxydation de 3.

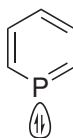


Schéma 1.6. Les phosphinines sont les analogues phosphorés des pyridines

Les phosphinines sont des espèces neutres. La stabilisation de la liaison $\text{P}=\text{C}$ est assurée par la délocalisation des électrons dans le système π . La paire libre a un fort caractère *s* (61 %), n'est pas la HOMO et l'aromaticité du cycle correspond à 88 % de celle du benzène [11]. La phosphinine parente, bien qu'extrêmement sensible à l'air, peut être isolée [12]. Deux modes de coordination sont décrits pour les phosphinines, c'est-à-dire en η^6 et en η^1 . En η^1 , les propriétés sont typiques des phosphores à basse coordination et de nombreux complexes de métaux zérovalents ont été synthétisés. En η^6 , la capacité d'accepter la rétrodonation supérieure par rapport au benzène permet d'isoler des complexes de V^0 notamment qui sont stables à l'air [13] (SCHÉMA 1.7).

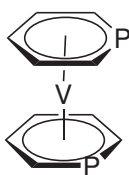


Schéma 1.7. Complexe de V^0 avec deux phosphinines en η^6 stable à l'air [13]

Complexes notables de phosphinine

De nombreux complexes de phosphinine ont été décrits et ceux-ci ont fait l'objet de plusieurs revues [8, 11]. Parmi les complexes décrits, les complexes de métaux (0) sont notables. En effet, cela montre bien la stabilisation que les phosphinines apportent aux métaux réduits comme Ni, Cr, Mo et W [14–17]. Ces synthèses sont relativement faciles et sont détaillées sur le SCHÉMA 1.8.

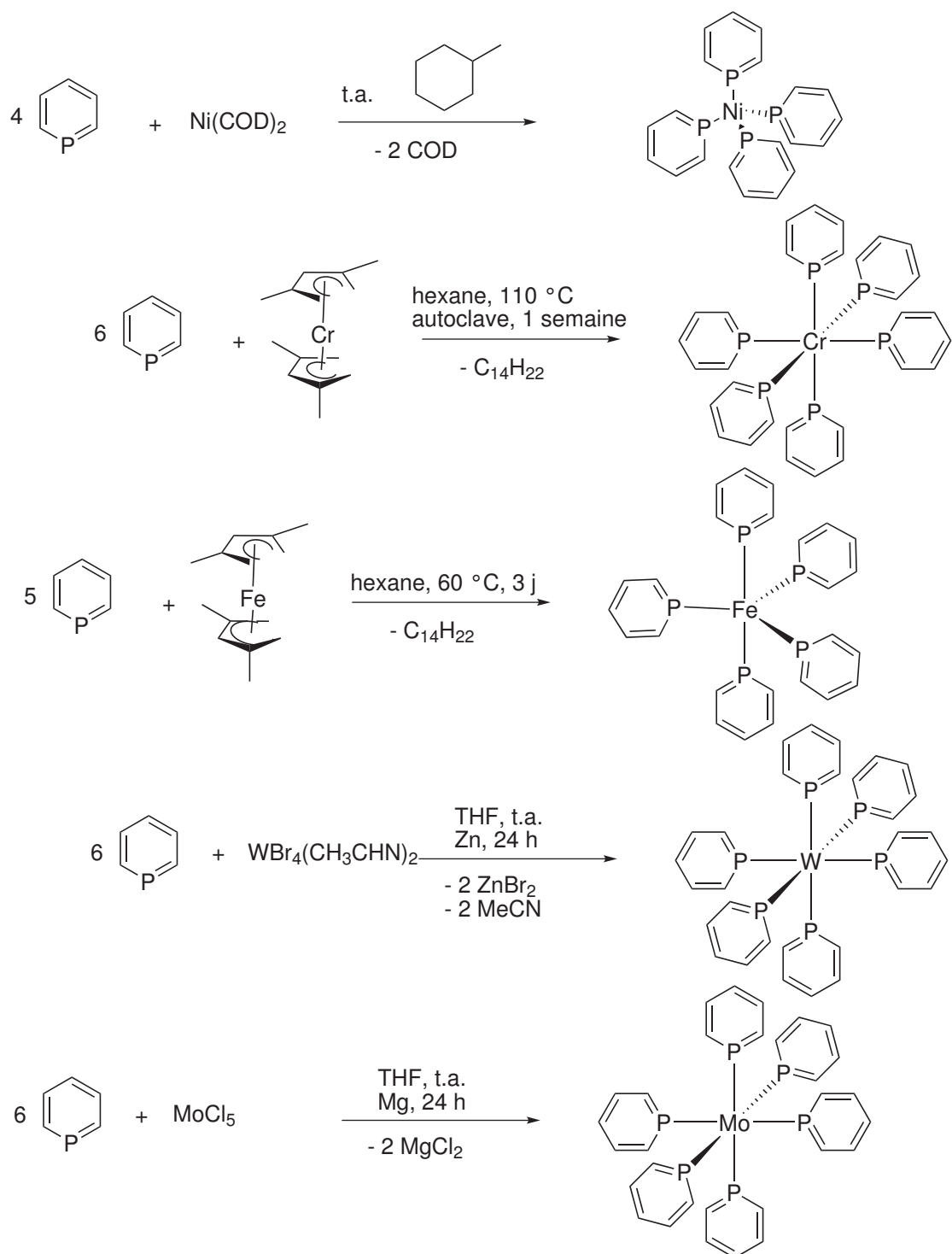


Schéma 1.8. Synthèse de complexes homoleptiques de phosphinine sur des métaux (0) [14–17]

D'autres complexes homoleptiques de métaux riches (Rh^{I} et Au^{I}) cationiques ont été décrits avec des phosphinines substituées en position 2 et 6 [18, 19] (SCHÉMA 1.9).

Le complexe d'or est synthétisé en faisant réagir $(\text{SMe}_2)\text{AuCl}$ avec 2 équivalents de 2,6-bis(triméthylsilyl)phosphinine puis en ajoutant à basse température un équivalent de GaCl_3 . Le complexe de rhodium a été utilisé comme catalyseur dans la réaction d'hydroformylation.

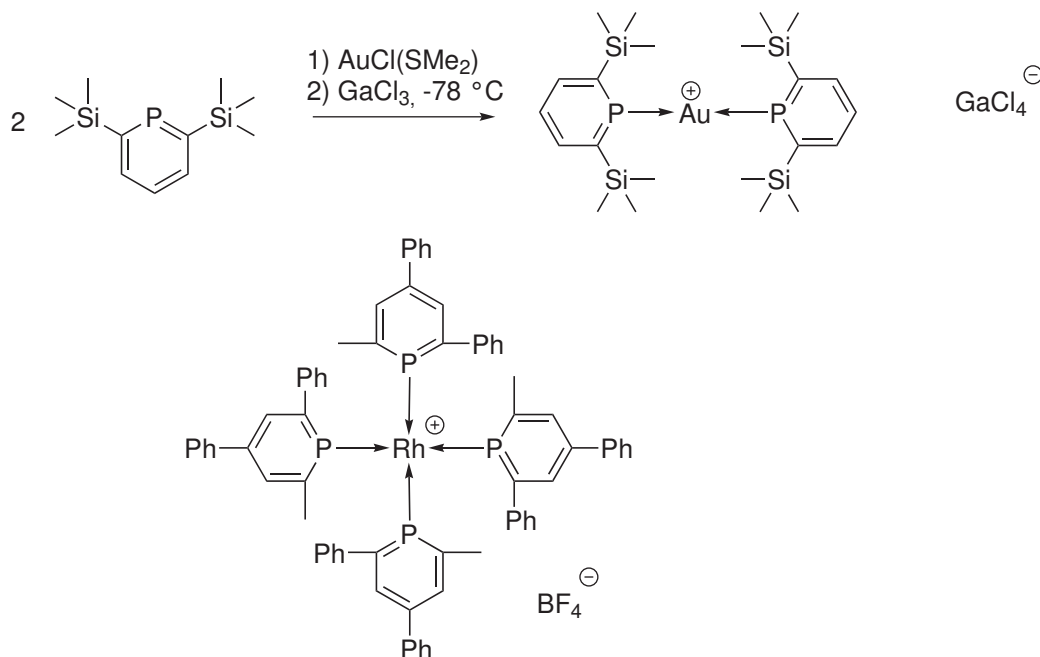


Schéma 1.9. Synthèse de complexes homoleptiques cationiques de phosphinine substituée sur des métaux(I) [18, 19]

Avec des métaux de transition réduits de la gauche du tableau périodique, les phosphinines forment des complexes η^6 . Ainsi, un complexe de titane a été synthétisé en le co-condensant à basse température (77 K) avec une vapeur de titane obtenue avec un canon à électrons [20]. De même, un complexe de fer avec un ligand phosphinine en η^6 et un ligand COD a été obtenu, soit par co-condensation d'une vapeur de fer avec la phosphinine et le COD (-100°C , rendement=20 %), soit par réaction à froid avec Fe(COD)_2 (-50 jusqu'à 20°C , rendement=85 %) [21]. Des complexes similaires ont été obtenus avec le rhodium et l'iridium [22] (SCHÉMA 1.10).

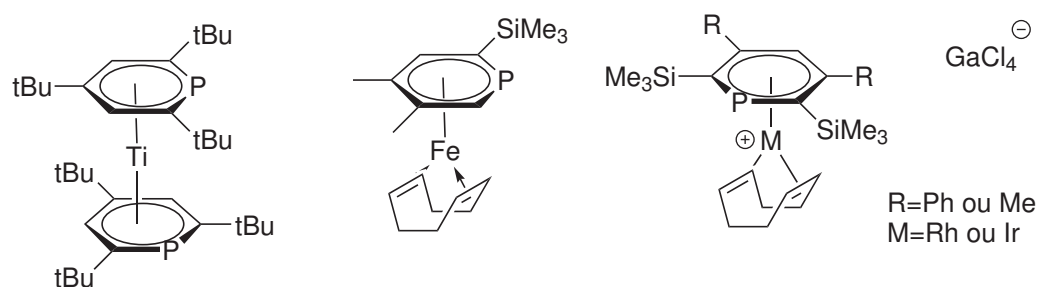


Schéma 1.10. Complexes η^6 de phosphinine de Ti^0 [20], de Fe^0 [21] et de Rh^I ou Ir^I [22]

Les biphosphinines sont les analogues phosphorés des bipyridines. Des complexes de métaux riches et/ou fortement réduits ont été décrits avec ces ligands (SCHÉMA 1.11), notamment Pt^{II} [23], Ru^{II} [8, 24], Ni^0 , Pd^0 , Pt^0 [25], Cr^0 , Mo^0 , W^0 [26], ou même sur $\text{Ti}^{-\text{II}}$, $\text{Zr}^{-\text{II}}$ ou $\text{Hf}^{-\text{II}}$ [8]. Il est intéressant de noter la voie de synthèse mise au point au laboratoire, qui tire partie de la capacité de la biphosphinine d'être réduite à deux électrons pour former un dianion.

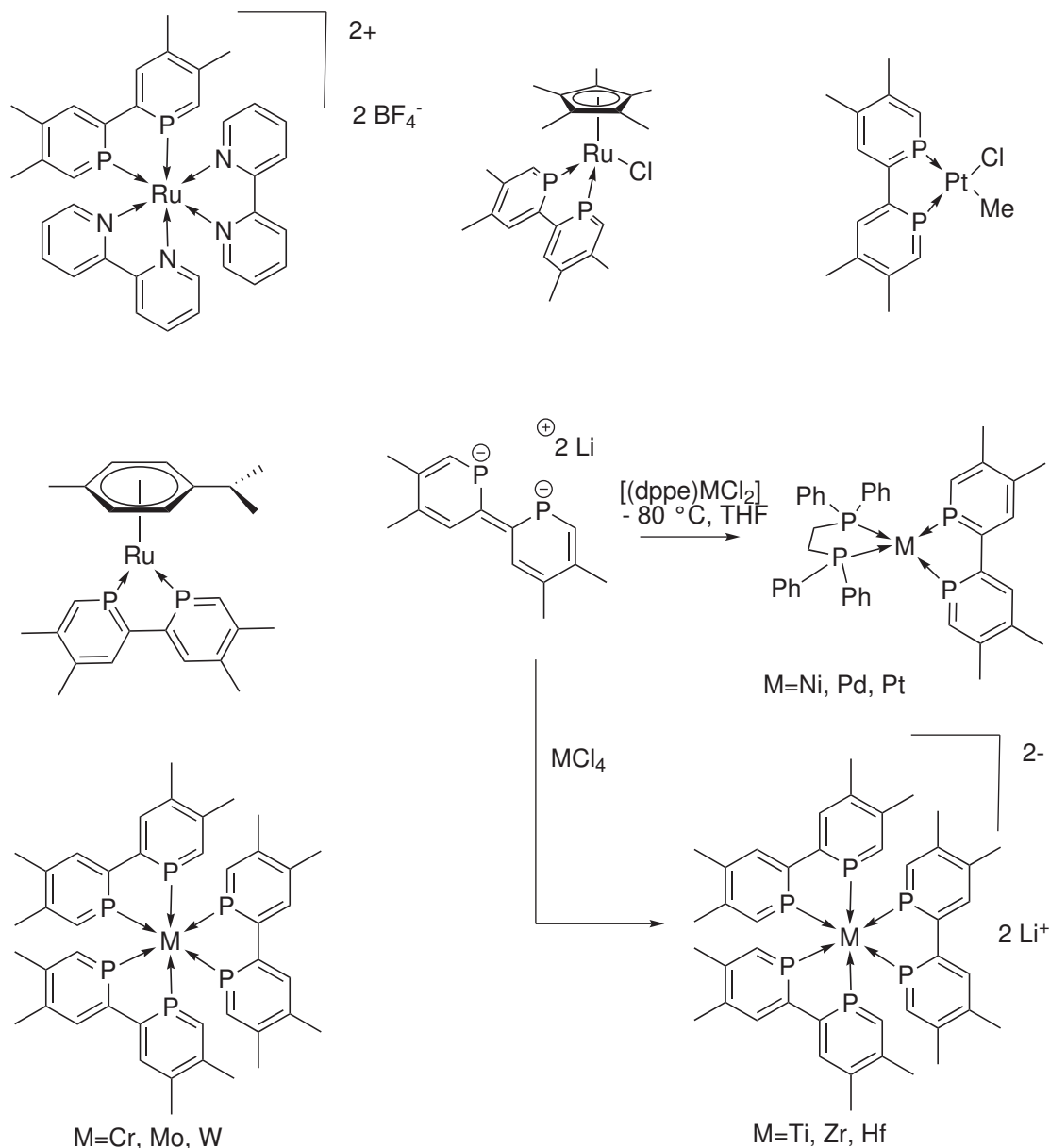


Schéma 1.11. Exemples de complexes de biphosphinine sur des métaux riches ou fortement réduits qui illustrent la capacité de ces ligands à accepter la rétrodonation : Ru^{II} [8, 24], Pt^{II} [23], Ni^0 , Pd^0 , Pt^0 [25], Cr^0 , Mo^0 , W^0 [26], Ti^{II} , Zr^{II} ou Hf^{II} [8]

Sans être exhaustif, cet aperçu des complexes de phosphinines et biphosphinines reportés montre que ce type de ligand est particulièrement adapté à la stabilisation de métaux riches et/ou fortement réduits grâce à sa capacité à accepter la rétrodonation.

Complexes de phosphinines en catalyse homogène [8, 11]

La chimie des phosphinines étant bien développée, elles ont été utilisées comme ligands en catalyse homogène. La principale application est l'hydroformylation d'alcènes (internes ou terminaux, cycliques ou non) avec de très bon résultats par rapport au complexe de référence de type $[\text{P}(\text{Ph})_3](\text{CO})\text{RhH}$ (SCHÉMA 1.12). L'utilisation de phosphinines pour l'hydroformylation du styrène permet d'obtenir l'isomère branché avec une sélectivité de 20 : 1 par rapport à l'isomère linéaire dans des conditions douces (25 °C, 20 bar). Dans ces conditions, la conversion (30,8 %) et le TOF (28,7 mol/mol/h) excèdent ceux du système $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2/\text{PPh}_3$ dans des conditions similaires (conversion 8 %, TOF 7,5 mol/mol/h) [19, 27, 28]. De même, dans des conditions similaires mais à 90 °C, le système permet de convertir le cyclohexène à 28,6 % en 1 h, ce qui correspond un TOF de 214 mol/mol/h. Un système un peu similaire (même précurseur de rhodium, phosphinine différente) permet l'hydroformylation de l'isobutène (à 30 bar et 80 °C) 100 fois plus vite que le système $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2/\text{PPh}_3$, soit un TOF de 3132 mol/mol/h. Ce système permet aussi d'hydroformyler le tétraméthyléthylène avec une migration de la double liaison (le CO s'insère au bout du groupement méthyle). Le TOF est de 118 mol/mol/h.

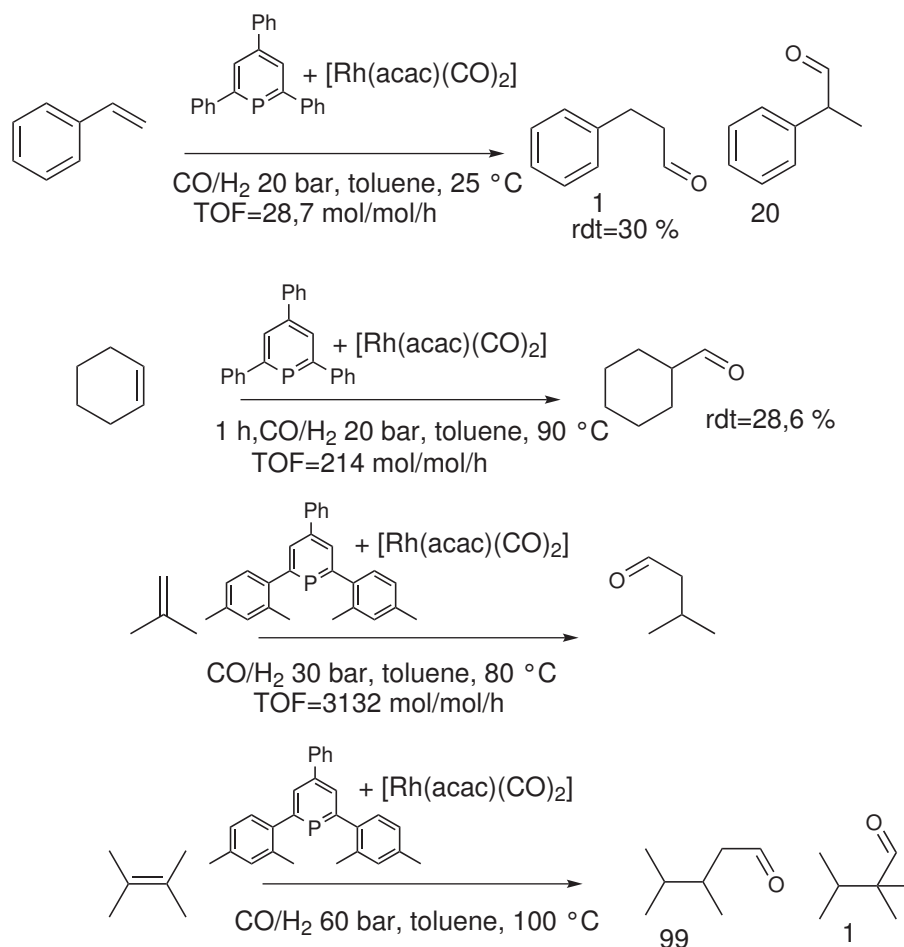


Schéma 1.12. Exemples d'utilisation de complexes de phosphinine pour la réaction d'hydroformylation du styrène, du cyclohexène, de l'isobutène et du tétraméthyléthylène avec une migration de la double liaison [19, 27, 28]

Une autre application des complexes η^1 de phosphinines sur Ni^0 est la catalyse de cycloaddition [4+2] entre un diène et une alcyne [29] (SCHÉMA 1.13), mais les résultats sont mitigés puisque des taux catalytiques importants (10 mol% de métal et 20 mol% de ligand) sont nécessaires pour obtenir une conversion quasi-quantitative (92 %), même à 80 °C.

Enfin, des complexes η^6 de fer on été employés pour des réactions de cyclotrimérisation de triples liaisons (butyronitrile et 2-oxopent-1-yne), pour former des pyridines et des tripropylbenzènes. Les durées de réaction sont importantes (de 2 à 4 jours) mais la réaction est effectuée à température ambiante. Malgré un excès de butyraldéhyde, les produits majoritaires sont les dérivés du benzène [21].

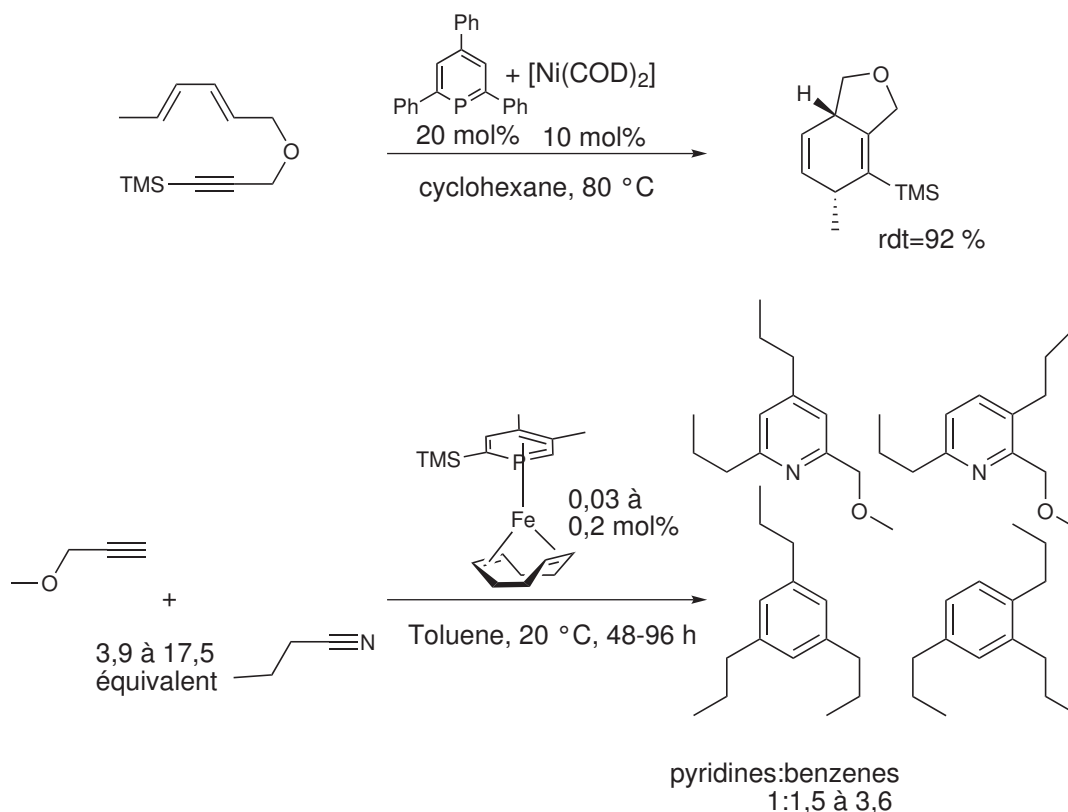


Schéma 1.13. Exemples d'utilisation de complexes de phosphinine de métaux (0) pour la formation de cycles (cycloaddition [4+2] et cyclotrimérisation) [21, 29]

1.2.2 Phosphaalcènes

Les phosphaalcènes comportent une liaison $\text{P}=\text{C}$ qui n'est pas stabilisée par délocalisation dans un système aromatique, contrairement aux phosphinines (SCHÉMA 1.14).

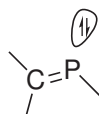


Schéma 1.14. Structure d'un phosphaalcène

La liaison $\text{P}=\text{C}$ doit donc être stabilisée cinétiquement par un encombrement stérique important au niveau du phosphore [30, page 157] (SCHÉMA 1.15), d'autant plus que l'énergie de la liaison π est plutôt faible (45 kcal/mol et 65 kcal/mol pour la σ [31]), les réactions d'oligomérisations sont thermodynamiquement favorables (certaines espèces ont même pu être polymérisées de façon contrôlée [32]). La coordination sur des complexes de métaux carbonyles ($\text{W}(\text{CO})_5$ notamment) a aussi été massivement utilisée pour stabiliser et isoler les espèces les moins encombrées, cependant il devient alors impossible de les utiliser comme ligand, la paire libre étant déjà fortement coordonnée.

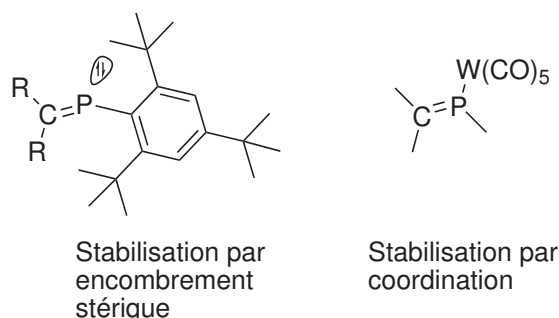


Schéma 1.15. Différentes stratégies utilisées avec succès pour la stabilisation des phosphaalcènes [30, page 157]

Comme tous les composés du P^{III} à coordinence 2 (dont ils sont les prototypes), les phosphaalcènes ont une paire libre avec un très fort caractère s (66 %) qui n'est pas l'orbitale HO (voir 1.2 page 3 et D.2 page 310 pour les détails de calculs). Ils sont donc de moins bons donneurs σ que les phosphines mais sont de très bons accepteurs π grâce à la présence d'une orbitale π^* très accessible (SCHÉMA 1.16).

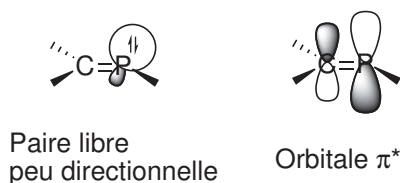


Schéma 1.16. Paire libre avec un fort caractère s (HO-1) et orbitale $\pi_{P=C}^*$ (BV) accessible : les orbitales impliquées dans la coordination η^1 des phosphaalcènes

Ils peuvent également se coordonner sur un métal en η^2 sur la double liaison $P=C$ [33, 34]. À cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et le phosphore, ce dernier porte une charge positive importante d'environ $+0,42 e^-$. Cependant, la liaison π est essentiellement apolaire, ce qui explique la similitude de sa réactivité avec celle de $C=C$ [8, 10].

Beaucoup de complexes de phosphaalcènes décrits sont simplement des complexes sur des métaux carbonylés destinés à isoler des phosphaalcènes instables [35] (SCHÉMA 1.17). Les exemples tels que $MesP=CPh_2$ complexé sur $Cr(CO)_5$ [36], les ligands bidentes de Yoshifuji complexés sur $Mo(CO)_4$ [36, 37] ou sur $W(CO)_4$ en η^1 sur les phosphores et un $W(CO)_3$ en η^6 sur les doubles liaisons [38], des ligands bidentes mixtes phosphaalcènes-phosphines complexés sur $Mo(CO)_4$ [39], des 1,4-diphospha-butadiènes (diphosphaalcènes) complexés sur $Fe(CO)_3$, $Mo(CO)_4$ ou $W(CO)_4$ [40] illustrent ce fait. Enfin, des complexes de fer-carbonylés ont été décrits avec des ligands mono-phosphaalcènes où à la fois la paire libre et la double liaison sont coordonnées par un fragment $Fe(CO)_4$ [41] ou qui donnent lieu à une addition oxydante dans la liaison $P-C_5Me_5$ [42].

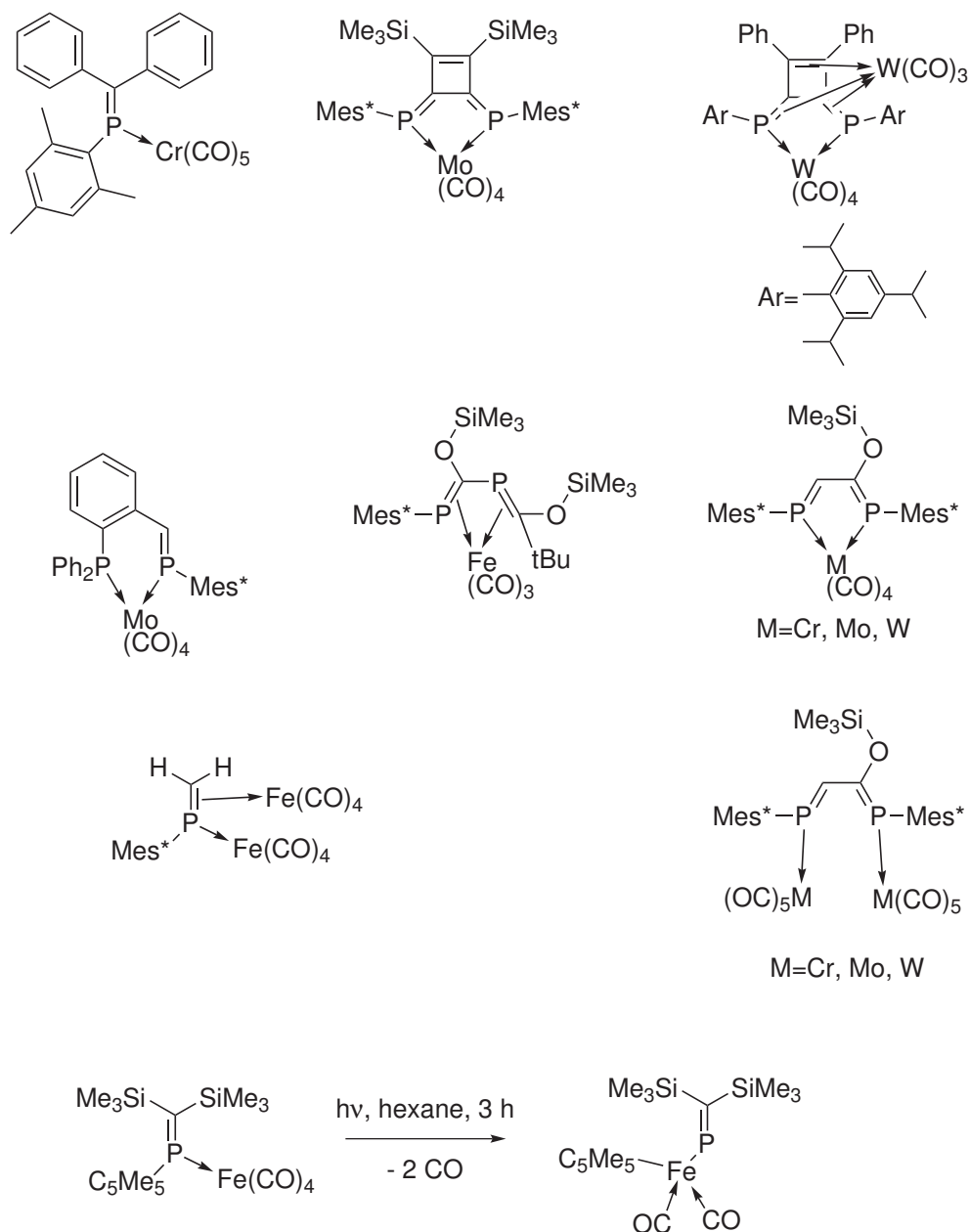


Schéma 1.17. Exemples de phosphaalcènes complexés sur des métaux (0) carbonyles : la variété des modes de coordination (η^1 , η^2 ou les 2 à la fois) est illustrée [35–42]

Quelques autres exemples de complexes de phosphaalcènes sur d'autres centres métalliques que les métaux carbonylés ont été décrits (SCHÉMA 1.18). Le groupe de Geoffroy a synthétisé des complexes pinceurs (avec deux motifs phosphaalcènes) sur un même noyau benzénique sur des métaux de la droite : Pt^{II} [43], Pd^{II} [43–45]. De même, des complexes mixtes phosphine-phosphaalcène ont été décrits par le groupe de Stelzer sur Pd^{II} et Pt^{II} [39], de même que le groupe de Yoshifuji qui a aussi oxydé la phosphine avec du soufre [46, 47].

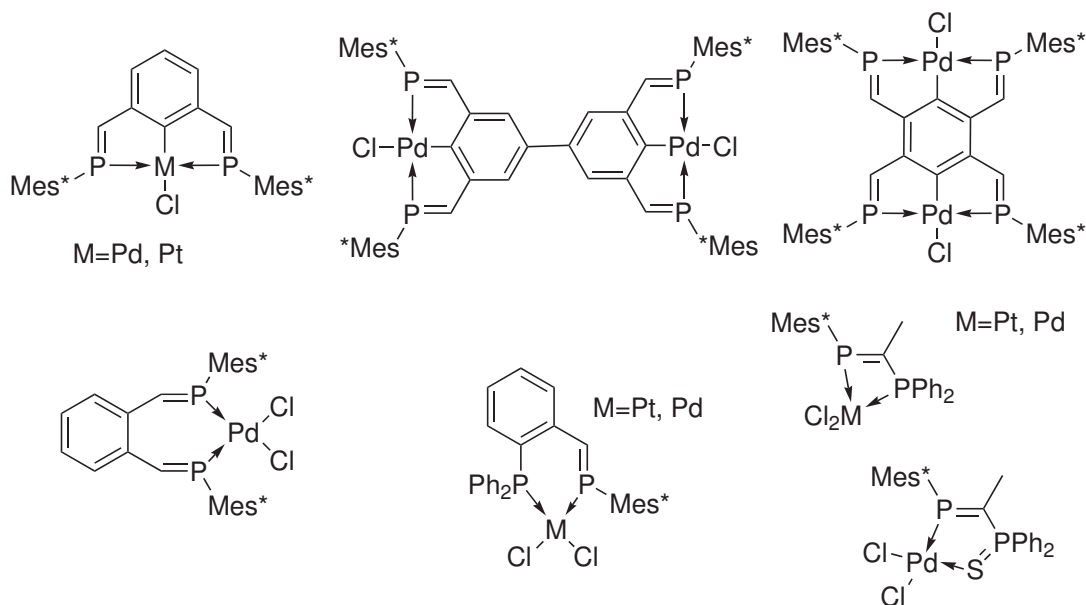


Schéma 1.18. Exemples de complexes de phosphaaalcènes pinceurs ou bidentes sur Pt^{II} et Pd^{II} [39, 43, 43–47]

Une classe importante de complexes de phosphaaalcènes est celle avec les ligands de Yoshifuji (SCHÉMA 1.19). Ces ligands sont des diphosphaaalcènes où les carbones de la double liaison $\text{P}=\text{C}$ sont pris dans un cycle à 4 chaînons.

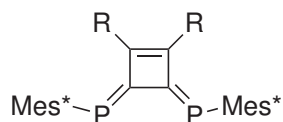


Schéma 1.19. Structure des ligands de Yoshifuji

Ces ligands ont été coordonnés sur Pt^{II} , Pd^{II} et Ru^{II} [48–50] (SCHÉMA 1.20).

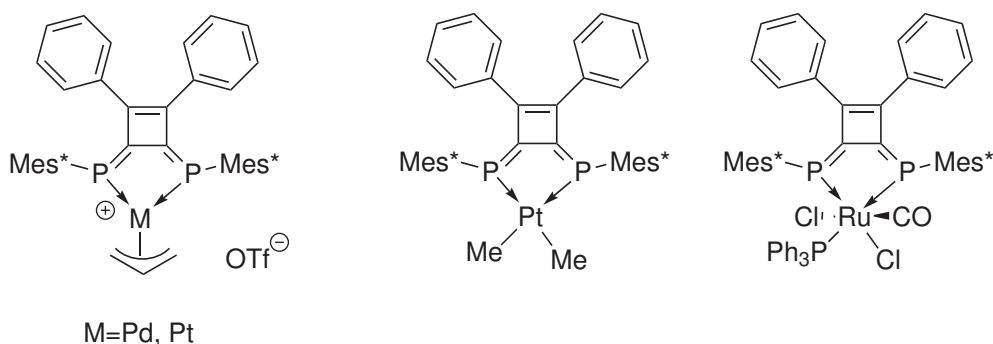


Schéma 1.20. Structures des complexes de Pt^{II} et Pd^{II} avec les ligands de Yoshifuji [48–50]

Des complexes de Pt^0 et de Ni^0 ont été décrits sur différents ligands : des monophosphaalcènes ou les diphosphaalcènes de Yoshifuji (SCHÉMA 1.21). L'existence de ces complexes montre que les phosphaaalcènes peuvent coordonner des métaux particulièrement riches [33, 34, 51–54]. Sur ces complexes, le mode de coordination du métal sur le phosphaaalcène (η^1 ou η^2) peut être changé suivant les ligands utilisés pour compléter la sphère de coordination du métal.

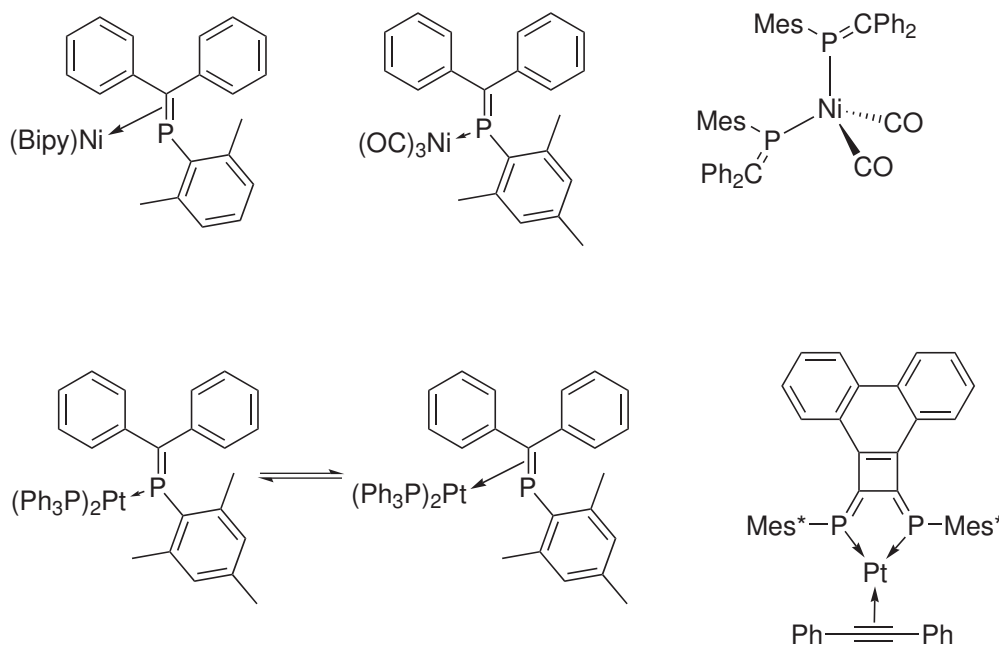


Schéma 1.21. Structures des complexes de Pt^0 et Ni^0 sur des ligands phosphaaalcènes qui illustre la capacité des phosphaaalcènes à stabiliser les centres métalliques riches [33, 34, 51–54]

Enfin, quelques autres complexes ont été décrits, notamment des complexes pinceurs de Rh^{I} , de Cu^{I} [55] et de Au^{I} [56] (SCHÉMA 1.22).

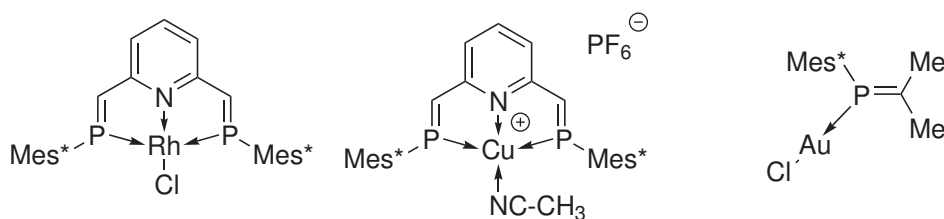


Schéma 1.22. Complexes pinceurs de rhodium et de cuivre sur des phosphaaalcènes et complexe d'or de phosphaaalcène [56]

Dans l'ensemble, à part les complexes de métaux carbonyles, la plupart des exemples concernent les métaux du groupe 10 au degré d'oxydation (II) ou (0), avec quelques exemples de complexes de métaux des groupes 8, 9 et 11. La chimie de coordination

des phosphaalcènes est moins développée que celle des phosphinines : une moins grande variété de métaux y ont été complexés.

Complexes de phosphaalcènes en catalyse homogène

L'usage des phosphaalcènes en catalyse reste confidentiel, avec assez peu de groupe s'y intéressant. Le principal contributeur dans ce domaine est celui de Yoshifuji, qui s'est intéressé essentiellement aux complexes de Pd^{II} et de Pt^{II} [49, 57–59] (SCHÉMA 1.23).

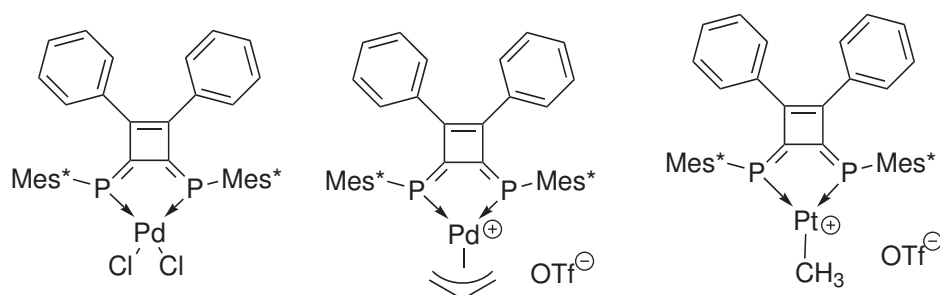


Schéma 1.23. Complexes de phosphaalcènes utilisés en catalyse homogène par le groupe de Yoshifuji [49, 57–59]

Ces complexes ont été essayés dans diverses réactions (SCHÉMA 1.24), parmi lesquelles le couplage de Sonogashira entre le *para*-bromonitrobenzène et le triméthylsilylacétylène en dans le mélange THF/ Et_2NH en présence de CuI avec des rendements bons [58], la polymérisation de l'éthylène (sur des complexes cationiques de méthylpalladium) où un TOF maximal de 4600 mol/mol/h a été obtenu à 70 °C et sous 10 bar d'éthylène [60], l'hydroamination de diènes conjugués par les amines primaires ou secondaires par des complexes d'allyl-palladium avec 2 mol% de catalyseur, à température ambiante avec de très bon rendements [61], la déshydrosilylation de cétones $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{R}$ par 3 mol% des complexes cationiques de méthylplatine en présence de pyridine à 50 °C sans solvant avec une conversion quantitative en 4,5 h [57], de N-allylation d'amines par l'alcool allylique à température ambiante en quelques heures par des complexes cationiques de méthylpalladium avec une faible charge catalytique (0,1 mol%) [49, 62], de N-arylation d'amines par des halogénures d'aryles par des complexes d'allyl-palladium (2 mol%, à température ambiante, sans solvant et à l'aide d'une base) avec un excellent rendement [63] ou de Cu^{I} à 100 °C sans solvant [64].

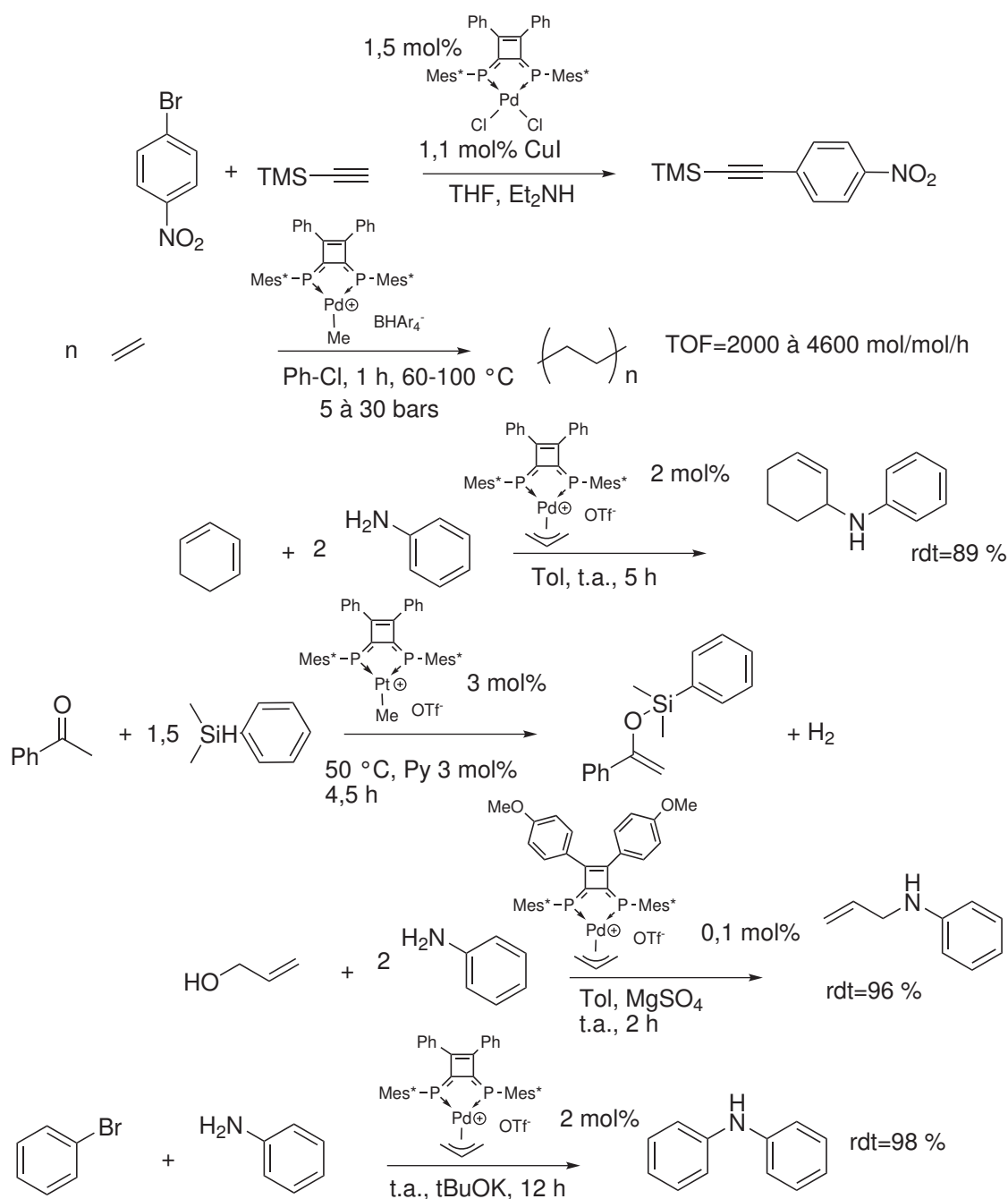


Schéma 1.24. Exemples de réactions catalysées par les complexes de phosphaaalcènes utilisés par le groupe de Yoshifuji : couplage de Sonogashira [58], la polymérisation d'éthylène [60], l'hydroamination de diènes conjugués [61], la déshydrosilylation de cétones [57], de N-allylation d'amines par l'alcool allylique [49, 62], de N-arylation d'amines par des halogénures d'aryles [63, 64]

Des ligands mixtes [P,S] et [P,N], comportant une fonction phosphaaalcène et une fonction thio-éther ou une fonction imine ont aussi été utilisés complexés sur un fragment méthyl-palladium cationique pour l'oligomérisation ou la polymérisation de l'éthylène

dans CH_2Cl_2 sous 27,6 bar à température ambiante, avec une réaction beaucoup plus rapide avec le ligand soufré [65] (SCHÉMA 1.25). Deschamps a utilisé un complexe de Pd^{II} décrit par Geoffroy [43] pour les couplages de Suzuki et Sonogashira [66] (SCHÉMA 1.25).

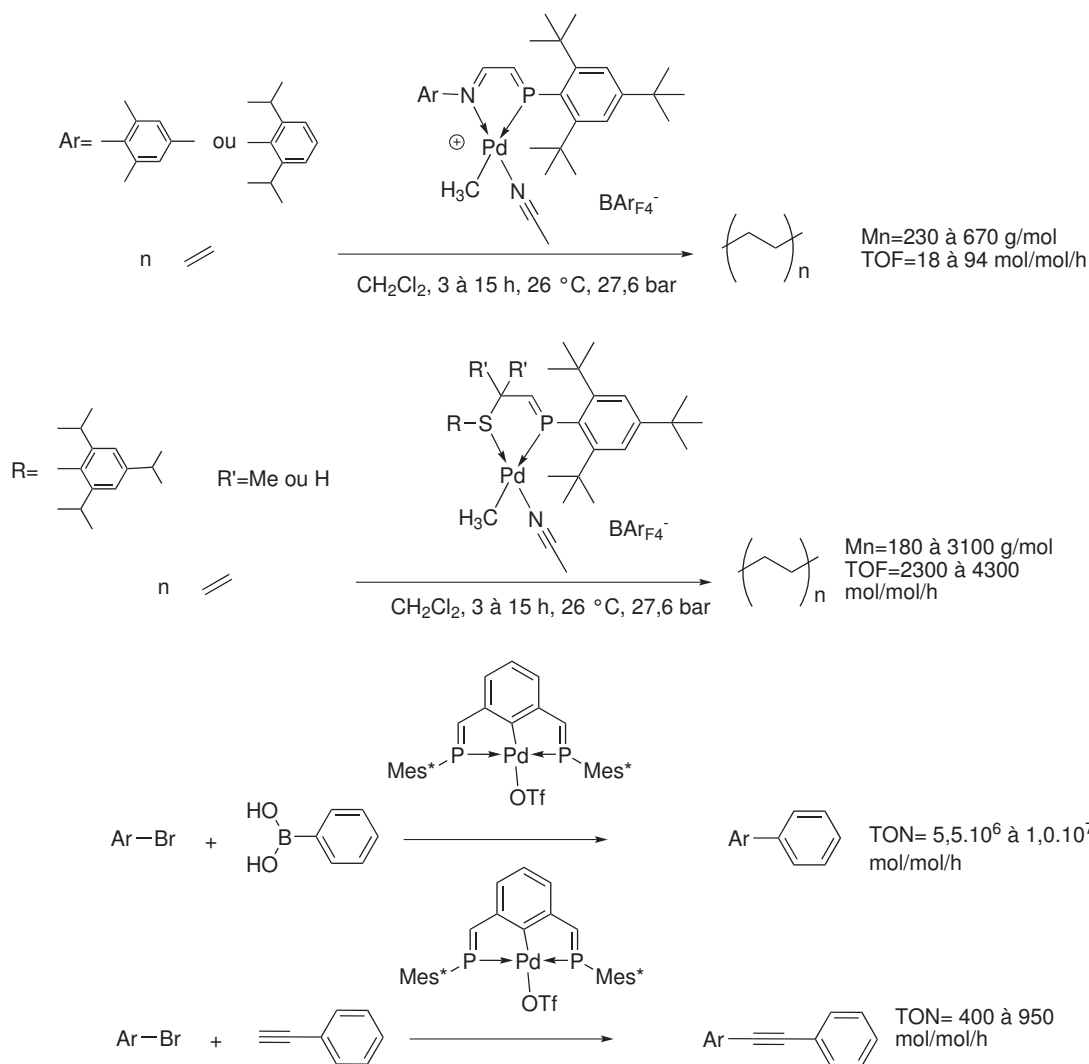


Schéma 1.25. Réactions catalysées par des complexes de phosphaaalcènes : polymérisation ou oligomérisation d'éthylène[65] et couplage de Suzuki et de Sonogashira [66]

Plus récemment, un complexe d'allyl-palladium sur un ligand de Yoshifuji a été utilisé pour catalyser une réaction de formation de dérivés du furane par couplage du 1,6-dioxyhèx-3-ène avec l'acétylacétone à 2 mol% de catalyseur et en présence de pyridine dans le toluène, à 100 °C avec des rendement allant jusqu'à 90 % [67]. Avec un ligand du même type, un complexe hydruure de Ru^{II} a été employé pour catalyser l'hydrosilylation d'alcynes terminales avec une faible charge catalytique (0,25 mol%), à température ambiante, dans le dichlorométhane, avec un rendement quantitatif [50] (SCHÉMA 1.26).

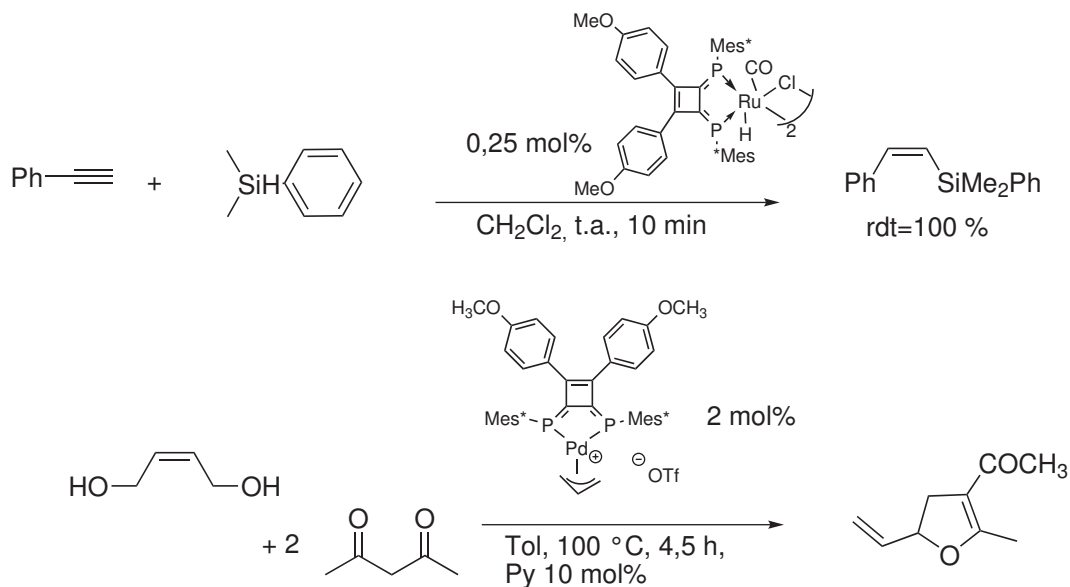


Schéma 1.26. Réactions catalysées des complexes de ruthénium ou de palladium-allyle : hydrosilylation d'alcynes[50] et formation de dérivés du furane [67]

Un complexe de Rh^{I} cationique sur un ligand pinceur [P,N,P] comportant deux motifs phosphaaalcènes et un noyau pyridine a aussi été employé pour catalyser l'hydroamination d'énones à 2 mol%, sans solvant, en présence d'AgOTf en 3 h avec d'excellents rendements en quelques heures à température ambiante [68] (SCHÉMA 1.27).

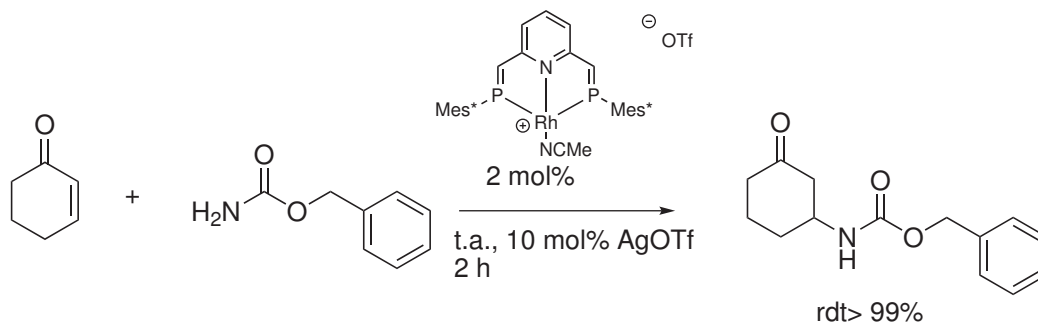


Schéma 1.27. Réaction d'hydro-amination catalysée par un complexe cationique pinceur de rhodium [68]

Gates a employé un ligand mixte phosphaaalcène-pyridine [P,N] complexé à PdCl_2 à 5 mol% dans le dichlorométhane à 35 °C en 24 h pour un réarrangement d'aza-Claisen avec un rendement allant jusqu'à 91 % [69] (SCHÉMA 1.28).

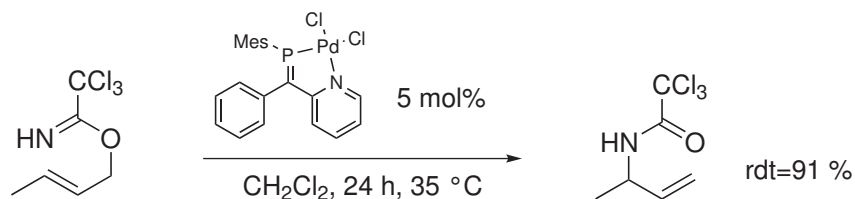


Schéma 1.28. Réaction d'aza-Claisen catalysée par un complexe de ligand mixte phosphaaalcène pyridine de Pd^{II} [69]

Enfin, des complexes d'Au–Cl sur un ligand monophosphaaalcène ont été employés dans des catalyses de cyclisation d'une double liaison sur une triple et de cyclisation d'une triple sur un acide carboxylique à température ambiante à l'air, en 24 h et étonnamment sans la présence d'argent ou d'autre abstracteur de chlore (même si des traces d'eau sont nécessaires pour que la réaction se fasse) [56] (SCHÉMA 1.29).

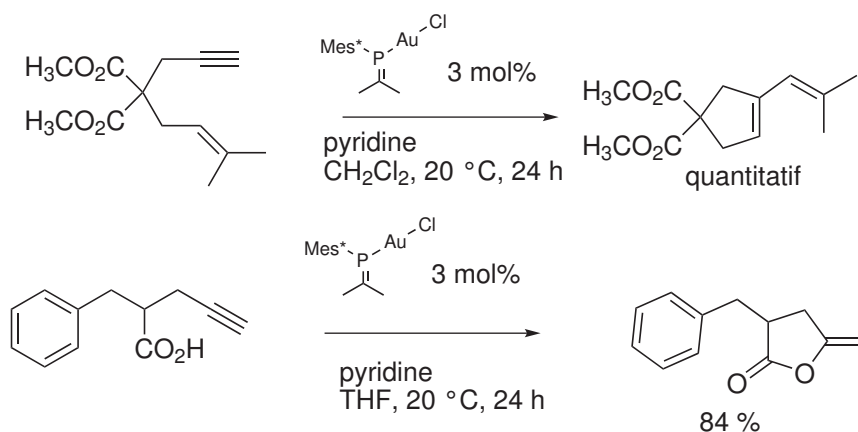


Schéma 1.29. Réactions de cyclisation catalysées par un complexe d'or sur un ligand monophosphaaalcène en l'absence de sel d'argent [56]

Au final, le nombre de complexes comportant un ligand phosphaaalcène utilisés en catalyse homogène est relativement restreint et les ligands mis en œuvre varient peu (la plupart des réactions décrites sont faites avec les ligands de Yoshifuji). Par ailleurs, il n'y a pas de catalyse d'hydroformylation décrite, qui est pourtant l'une des seules réactions catalysées par des complexes de rhodium qui soit industrielle. Cela montre que la chimie de coordination des phosphaaalcènes mérite d'être explorée plus en profondeur.

1.2.3 Phosphaaalcènes à polarité inversée

Les phosphaaalcènes à polarité inversée comporte une liaison P=C conjugué du côté du carbone avec un ou deux atomes π donneurs (ou un cycle à trois chaînons insaturé) [70] (SCHÉMA 1.30).

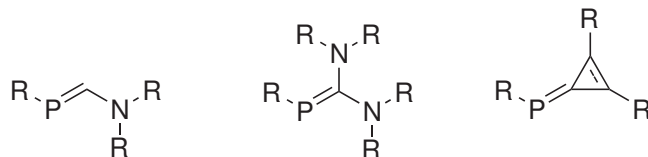


Schéma 1.30. Structures de base des phosphalcènes à polarité inversée [70]

Cette disposition particulière permet une distribution électronique différente de celle d'un phosphalcène normal, puisque la charge positive au phosphore est pratiquement annulée et le carbone porte alors une charge positive. Lors de l'addition d'une molécule de méthanol sur un phosphalcène à polarité inversée, le carbone se comporte en électrophile et le phosphore en nucléophile, ce qui est l'opposé du comportement d'un phosphalcène classique [71] (SCHÉMA 1.31).

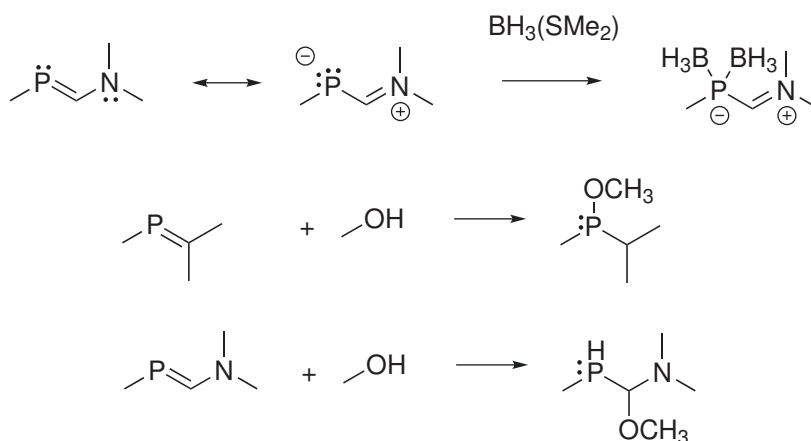


Schéma 1.31. Formes mésomères des phosphalcènes à polarité inversée et comparaison avec un phosphalcène classique de la réaction avec le méthanol [71]

De plus, la conjugaison permet de faire apparaître des formes mésomères comportant deux paires libres sur le phosphore, ce qui permet notamment de coordonner deux molécules de borane sur le phosphore [71].

Les complexes de phosphalcènes à polarité inversée sont relativement peu nombreux. Le groupe de Yoshifuji a décrit des complexes de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ complexé sur $\text{Au}-\text{Cl}$ et sur $\text{W}(\text{CO})_5$ [72]. Le groupe de Weber a décrit plusieurs complexes où les phosphores sont pontants et les centres métalliques coordonnés à plusieurs ligands, notamment des complexes d'or et de cuivre [73, 74] (SCHÉMA 1.32).

Ce même groupe a également décrit des complexes de Re et de Mn avec des ligands comportant un thioamide ou un groupe $\text{PhN}-\text{C}=\text{NPh}$ sur le phosphore et deux azotes sur le carbone de la double liaison $\text{P}=\text{C}$ et où les phosphalcènes sont pontants [75] (SCHÉMA 1.32).

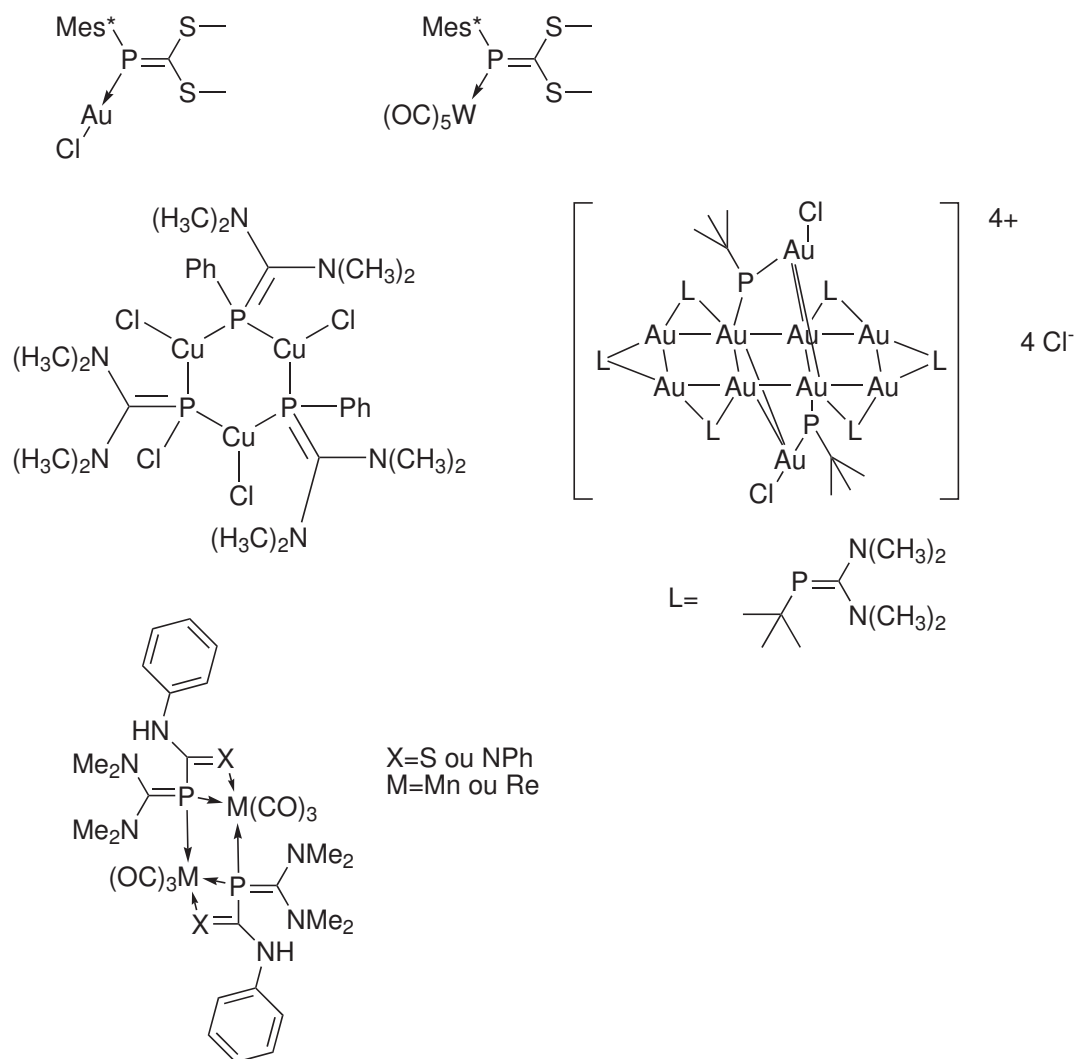


Schéma 1.32. Complexes de phosphaalènes à polarité inversée η^1 [72] et η^2 [73, 74]

Des complexes de palladium et de platine ont été décrits au laboratoire par le groupe de Mézailles [76] dont certains forment un métallacycle par insertion dans une liaison C–H du substituant du phosphore. D'autres complexes sont pontants ou comportent plusieurs phosphaalènes sur le même centre métallique (SCHÉMA 1.33).

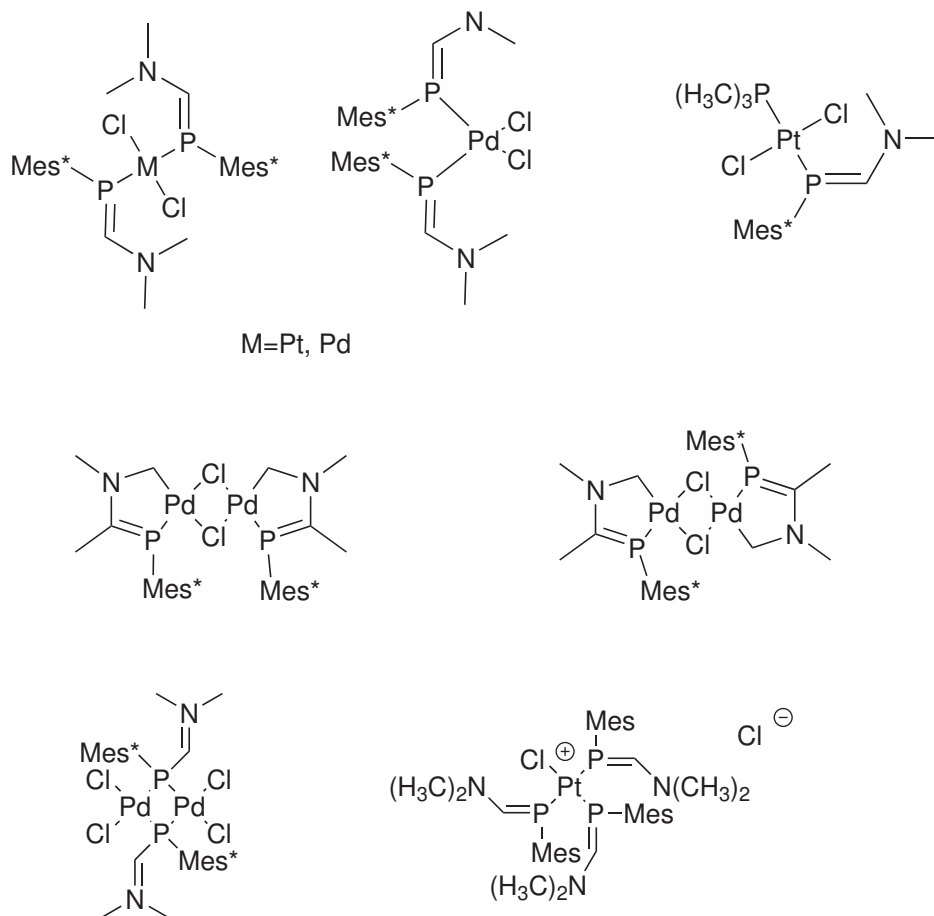


Schéma 1.33. Complexes de phosphaalènes à polarité inversée préparés au laboratoire avec Pt^{II} et Pd^{II} [76]

En plus de ces complexes, il existe des complexes de phosphaalènes à polarité inversée sur des métaux-carbonyles comme $\text{W}(\text{CO})_5$ et $\text{Cr}(\text{CO})_5$. Enfin, le groupe de Weber [77, 78] a décrit les complexes de phosphaalène à polarité inversée où le phosphore porte un substituant métallique du type $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2$, mais dans ce cas, l'espèce est plus proche d'un phosphure que d'un phosphaalène à polarité inversée.

Tout comme celle des phosphaalènes normaux, la chimie de coordination des phosphaalènes à polarité inversée n'est que peu développée et ils n'ont pour l'instant pas trouvé d'application catalytique, ce qui indique que ces espèces méritent elles aussi d'être mieux explorées.

1.3 Présentation du sujet

Les phosphaalènes à polarité normale sont des ligands aux propriétés électroniques originales :

- possibilité d'accepter de la rétrodonation dans l'orbitale $\pi_{\text{P}=\text{C}}^*$ très accessibles,

- contrairement aux phosphinines, leur stabilité repose essentiellement sur une stabilisation cinétique par encombrement.

Malgré cela, leur chimie de coordination est peu développée, et notamment il n'existe pas de complexe de métal (0) uniquement stabilisé par des phosphaalènes. De même, il n'y a pas de complexe de phosphaalène avec un métal à un degré d'oxydation négatif, alors que ces espèces pourraient être intéressantes (car très réactives) et donc potentiellement aptes à la réduction de d'espèces difficiles à activer. Une partie de ce travail visera donc à faire un complexe pinceur de métal riche et réduit. Nous verrons cependant par la suite que l'espèce formée n'est pas stable et subit une isomérisation.

De même, les phosphaalènes à polarité inversée sont intéressants car :

- ils peuvent se coordonner par une ou deux paires libres,
- le phosphore est pratiquement neutre.

Bien que ces espèces aient déjà quelques décennies d'existence, leur chimie de coordination n'est que peu développée et elles n'ont pour l'instant pas d'application en catalyse homogène connue. Une partie de ce travail sera donc consacrée à l'étude de la coordination de ces espèces sur d'autres métaux que ceux des groupes 10 et 11. Par la suite, le sujet évoluera vers l'étude d'une catégorie particulière de phosphaalènes à polarité inversée : les adduits phosphinidène-carbènes d'Arduengo.

Chapitre 2

Isomérisation des phosphaalcènes par les métaux réduits

Contents

2.1	Introduction	28
2.1.1	Bibliographie : synthèses des phosphaalcènes et complexes de phosphaalcènes	28
2.1.2	Catalyse par des complexes de ligands pinceurs	39
2.2	Premières expériences	45
2.2.1	Choix du ligand	45
2.2.2	Complexes décrits avec le ligand	48
2.2.3	Réaction de 2.2a avec $\text{Ni}(\text{COD})_2$	48
2.2.4	Réaction de 2.2a avec $\text{Pt}(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$	50
2.3	Bibliographie : isomérisation des Mes^*P	50
2.3.1	Isomérisation des phosphines	50
2.3.2	Isomérisation des phosphinidènes et de leurs précurseurs	54
2.3.3	Isomérisation des phosphaalcènes	56
2.4	Expériences avec un ligand monodentate	58
2.4.1	Synthèse du ligand	58
2.4.2	Transformation du ligand	58
2.4.3	Complexation de 2.3b sur Pd^{II}	59
2.4.4	Expériences stœchiométriques, observation d'un intermédiaire	60
2.5	Calculs des mécanismes réactionnels	63
2.5.1	Mécanisme au nickel	63
2.5.2	Détails du mécanisme au platine	73
2.5.3	Conclusion sur les mécanismes réactionnels	84
2.6	Conclusion	84

2.1 Introduction

Les phosphines sont des ligands classiques des métaux de transition. La présence d'une paire libre au phosphore en fait d'excellents donneurs σ et les orbitales σ_{P-C}^* permettent à ces ligands d'accepter la rétrodonation d'électrons depuis le métal. Les phosphaalcènes comportent eux aussi une paire libre au phosphore mais la présence d'une orbitale π_{P-C}^* plus accessible que les orbitales σ_{P-C}^* des phosphines les rend théoriquement plus aptes à stabiliser les métaux de transition riches en électrons comme les métaux de la droite du tableau périodique à bas degré d'oxydation (SCHÉMA 2.1). Partant de ce constat nous avons essayé de produire des complexes de Ni^0 et Pt^0 avec des ligands comportant un motif $Mes^*P=C$.

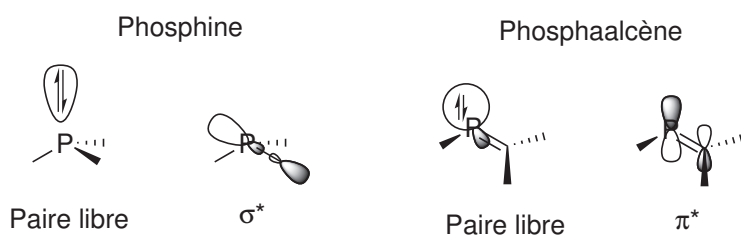


Schéma 2.1. Comparaison entre les paires libres d'une phosphine et d'un phosphaalcène et entre les orbitales susceptibles d'accepter de la rétrodonation de la part d'un métal des mêmes espèces

2.1.1 Bibliographie : synthèses des phosphaalcènes et complexes de phosphaalcènes

Bien que peu utilisés en catalyse homogène, les phosphaalcènes ont cependant été beaucoup étudiés, notamment pour leur intérêt dans la description de la double liaison $P=C$ et de la capacité du phosphore à s'hybrider en sp^2 , ce qui a longtemps été considéré comme très difficile à cause de la différence d'extension spatiale entre les orbitales $3s$ et $3p$ du phosphore [30, Page 5]. Des méthodes de synthèse ont cependant été mises au point pour former ces espèces qui présentent alors une stabilité raisonnable si elles sont suffisamment encombrées (stabilisation cinétique) [79, 80].

2.1.1.1 Synthèse des phosphaalcènes

La synthèse de phosphaalcènes peut se faire selon plusieurs stratégies. Certaines permettant la formation de phosphaalcènes libres, d'autres uniquement de phosphaalcènes complexés.

Synthèse par élimination 1-2 Une première synthèse (comparable aux synthèses d'alcènes) repose sur l'élimination d'un halogène sur le phosphore et d'un groupe partant cationique sur le carbone. De la nature de ce groupe dépend la méthode d'élimination : s'il s'agit d'un proton, on utilise une base, dans le cas d'un chlore, on emploie un métal réducteur (dans ce cas l'affinité de formation du chlorure de métal est la force motrice

de cette réaction), enfin dans le cas d'un groupe $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, la force de la liaison $\text{X}-\text{Si}$ formé est le moteur de la réaction [30, 71, 81–84] (SCHÉMA 2.2).

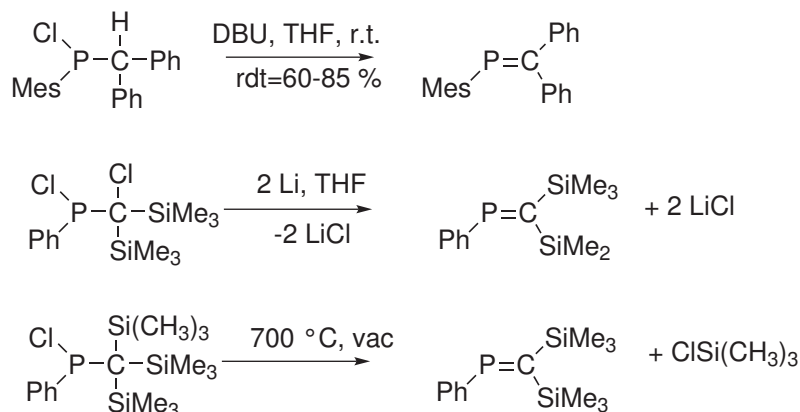


Schéma 2.2. Synthèses des phosphaalènes par élimination 1-2 d'une molécule d'acide chlorhydrique, de dichlore ou de chlorosilane sur une chlorophosphine secondaire [30, 71, 81–84]

Synthèse par condensation Les phosphaalènes peuvent aussi être synthétisés par condensation d'une phosphine primaire (en présence d'un desséchant fort comme P_4O_{10}) ou di-silylée sur un aldéhyde ou une difluorométhylène diamine (SCHÉMA 2.3). Comme la réaction précédente, la force motrice est la force de la liaison $\text{Si}-\text{O}$ ou $\text{Si}-\text{F}$ formée dans les co-produits. Cette réaction est surtout efficace pour former des liaisons cycliques [30, 71, 81, 85–87]. Dans le cas de la réaction de $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ avec un aldéhyde, le rendement de la réaction varie entre 40 et 85 %.

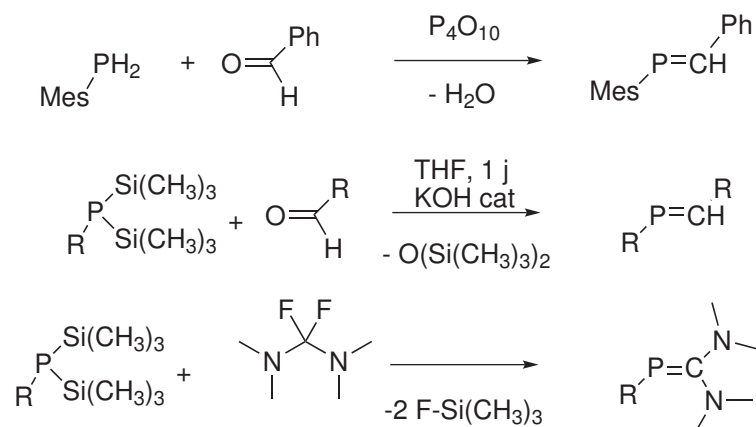


Schéma 2.3. Synthèses des phosphaalènes par condensation d'une phosphine primaire sur un aldéhyde en présence d'un desséchant, d'une phosphine di-silylée sur un aldéhyde en présence d'une base forte catalytique et d'une phosphine di-silylée sur une difluorométhylène diamine [30, 71, 81, 85–87]

Dans la catégorie des condensations, la réaction de phospho-Peterson permet la syn-

thèse de liaison P=C en faisant réagir $R-P(Li)Si(CH_3)_3$ sur un aldéhyde ou une cétone, puis en ajoutant du chlorure de trimethylsilyle pour libérer le phosphaalcène [87] (SCHÉMA 2.4).

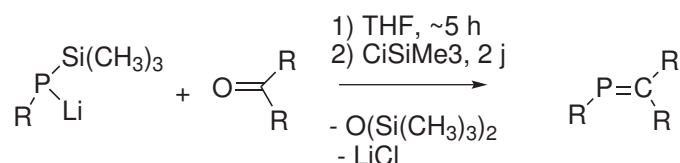


Schéma 2.4. Synthèse des phosphaalcènes par la réaction de phospho-Peterson entre un carbonyle et $R-P(Li)Si(CH_3)_3$ puis ajout de $ClSiMe_3$ [87]

Synthèse par silylatropie Cette synthèse repose sur une réaction analogue de cette impliquée dans l'équilibre céto-énolique, avec la migration d'un groupe $-Si(CH_3)_3$ sur un hétéroatome (N ou O) doublement lié au carbone. La migration du groupe silylé déplace la double liaison. On peut aussi réaliser en une fois une condensation et la silylatropie en faisant réagir une phosphine disilylée sur un chlorure d'acyle ou d'imine [88, 89] (SCHÉMA 2.5).

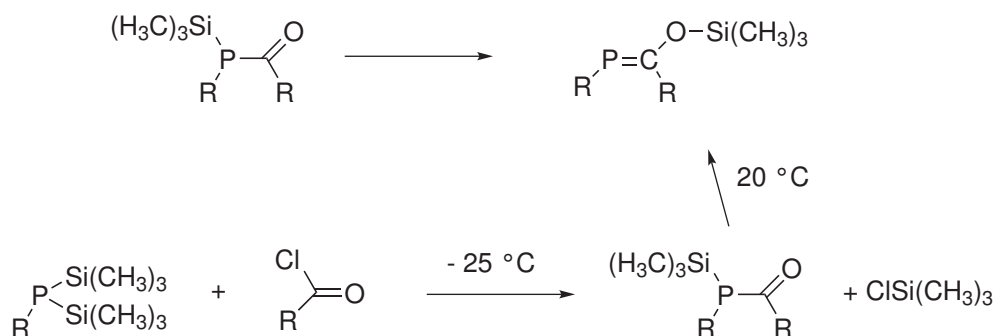


Schéma 2.5. Synthèses des phosphaalcènes par silylatropie à partir d'une phosphine comportant un substituant trimethylsilyle et un groupe acyle préparée par condensation d'une phosphine disilylée sur un chlorure d'acyle

La silylatropie peut aussi être réalisée par réaction d'une phosphine disilylée sur une espèce comme $S=C=S$, $R-N=C=O$, $O=C=O$ ou $R-N=C=N-R$. L'insertion de la double liaison $C=X$ dans une liaison $P-Si$ conduit à la formation d'une phosphine silylée. Ensuite, la silylatropie se déroule avec l'autre hétéroatome [30, 71] (SCHÉMA 2.6).

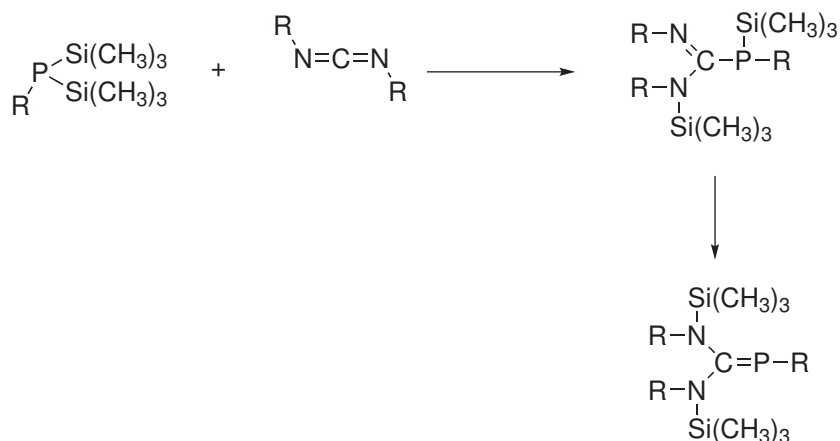


Schéma 2.6. Synthèse des phosphaalcènes par insertion d'un dipole dans une liaison P–Si puis silylation [30, 71]

Synthèse par addition formelle de carbène L'ajout de dichlorométhane ou de chloro ou bromoforme sur une phosphine primaire R–PH₂ en présence de potasse permet la synthèse de phosphaalcènes du type R–P=CH₂ ou R–P=CH(X). Le mécanisme met probablement en œuvre un carbène s'insérant dans une liaison P–H suivi d'une élimination d'HCl par la base [30, 81, 90, 91] (SCHÉMA 2.7).

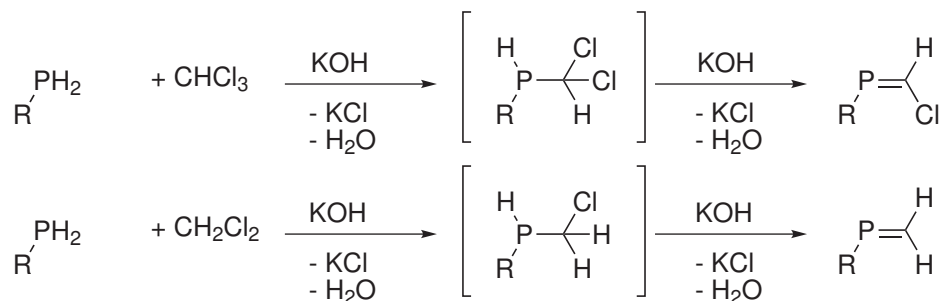


Schéma 2.7. Synthèse des phosphaalcènes par addition de carbène généré *in situ* dans une liaison P–H d'une phosphine primaire [30, 81, 90, 91]

La synthèse peut aussi être réalisée en faisant réagir un complexe R–P=W(CO)₅ non isolé généré par décomposition d'un complexe 7-phosphanorbonadiène-tungstène-pentacarbonyl (ou chrome pentacarbonyl) en présence de chlorure de cuivre sur un complexe de carbène-tungstène-pentacarbonyl. Le phosphaalcène est alors obtenu directement complexé au tungstène-pentacarbonyl [92] (SCHÉMA 2.8).

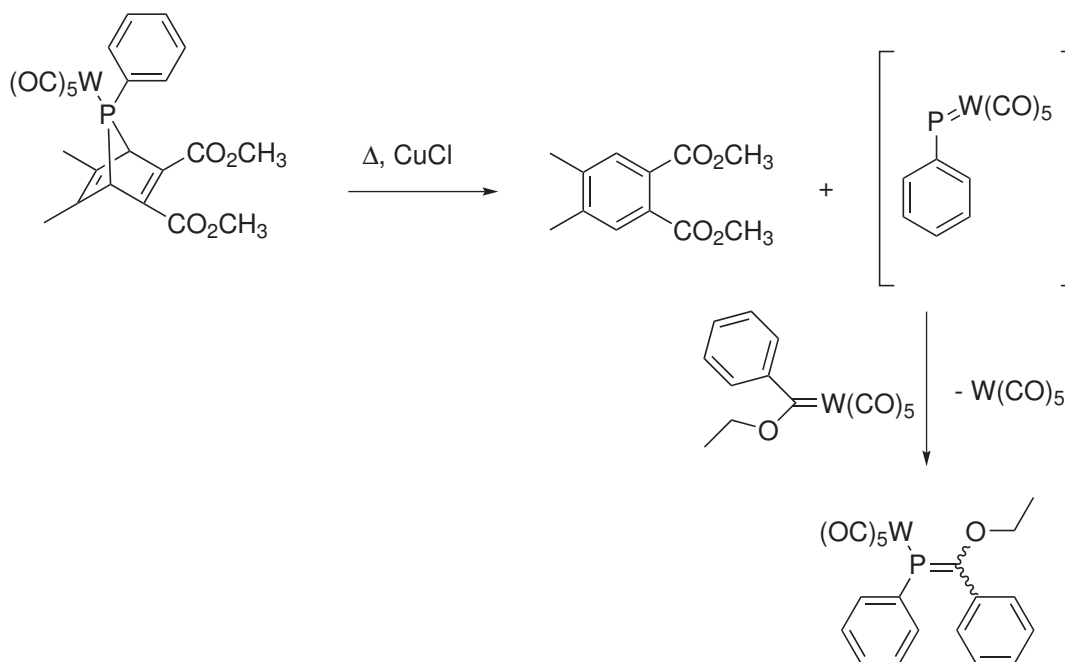


Schéma 2.8. Synthèse de complexes de phosphaalcènes- $W(CO)_5$ par addition d'un complexe de carbène- $W(CO)_5$ sur un complexe de phosphinidène- $W(CO)_5$ non isolé [92]

Réarrangement des vinylphosphines Une synthèse de phosphaalcène repose sur le réarrangement de vinylphosphines secondaires. Avec un groupe mésityle sur le phosphore, le phosphaalcène est en équilibre avec la vinylphosphine (environ 80 : 20), et les deux produits ne peuvent être séparés [93]. Avec des vinylphosphines substituées, des phosphaalcènes à polarité inversée ont aussi été produits [94]. Enfin, cette méthode a été mise en œuvre par le groupe de Gates pour produire des phosphaalcènes comportant un groupe 2,6-difluorométhylphényle comme protection sur le phosphore avec cette fois un rendement quantitatif [95]. Bien que la première référence affirme la nature radicalaire du mécanisme, la catalyse par une base utilisée par le groupe de Gates semble rapprocher cette réaction d'une prototropie comparable à l'équilibre céto-énolique (SCHÉMA 2.9).

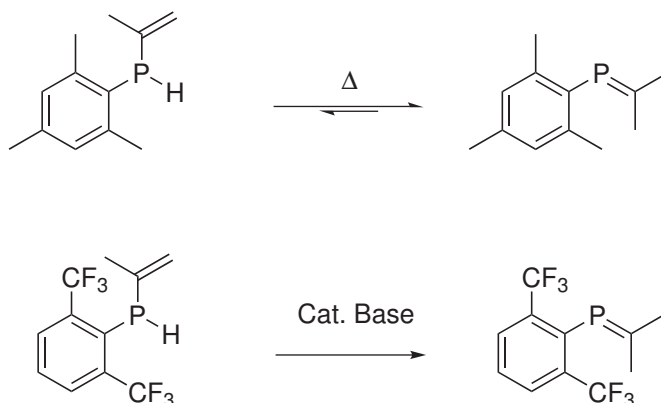


Schéma 2.9. Synthèses des phosphaalcènes par réarrangement thermique [93, 94] ou catalytique de vinyl-phosphine et exemple de mise en œuvre quantitative par Gates [95]

Synthèse de phospho-Wittig A l'instar des liaisons doubles C=C, les phosphaalcènes peuvent être synthétisés par un analogue de la réaction de Wittig entre un ylure et un carbonyle (SCHÉMA 2.10).

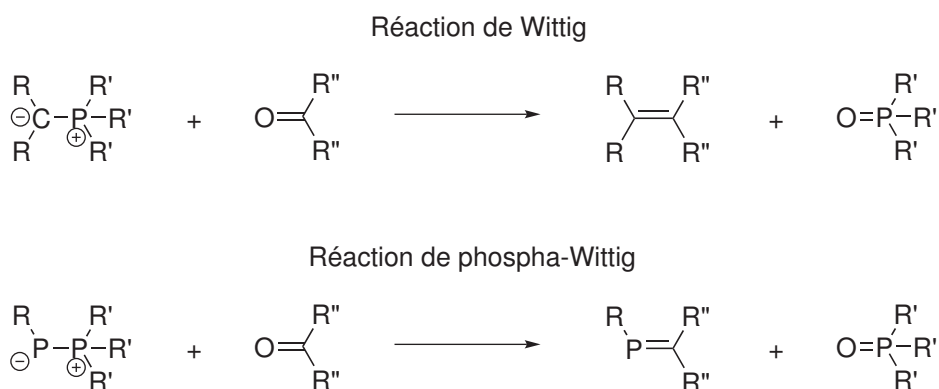


Schéma 2.10. Analogie entre les réactions de Wittig et de phospho-Wittig

De nombreuses variantes de cette réaction ont été développées. Les premières versions mettaient en jeu un ylure où le phosphore transféré sur l'aldéhyde était coordonné à un métal-pentacarbonyle avant la synthèse de la liaison P=C, qu'il garde une fois la réaction achevée (SCHÉMA 2.11).

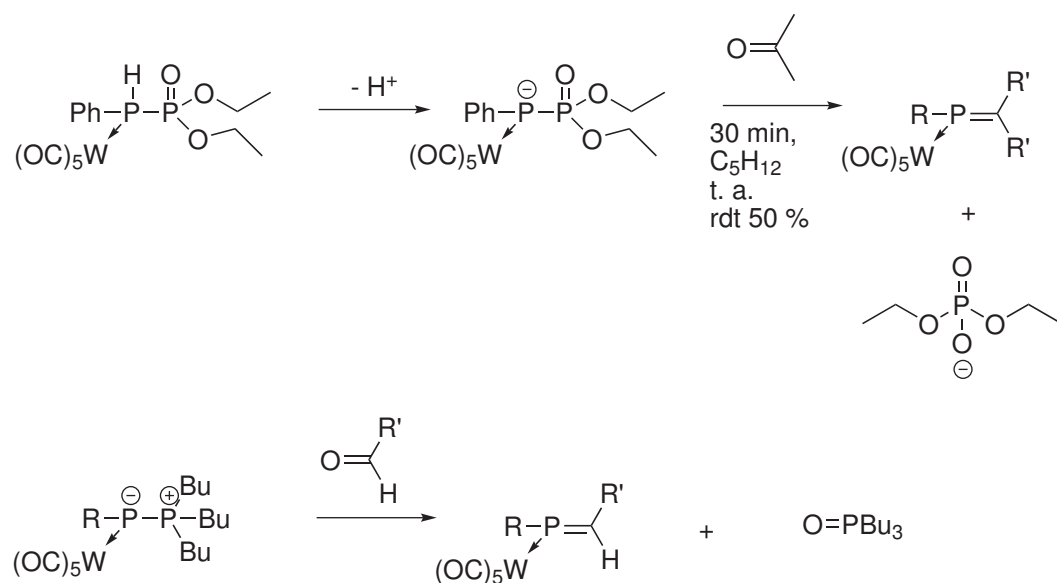


Schéma 2.11. Réactions de phospho-Wittig assistées par un métal mise au point au laboratoire par Mathey et Marinetti [35, 96–99]

Avec un métal coordonné, les ylures peuvent être les analogues de ceux utilisés dans la réaction de Wittig-Hörner [35, 96–99] ou de ceux utilisés dans la réaction de Wittig [35, 98, 99]. Les phosphoalcènes libres peuvent être faits à partir de deux réactifs : des complexes de phosphinidènes nucléophiles [100] et des ylures analogues à ceux de la réaction de Wittig $\text{RP}=\text{PR}_3$ [101, 102]. Dans ce dernier cas, la réaction présente un excellent rendement (75–95 %) (SCHÉMA 2.12).

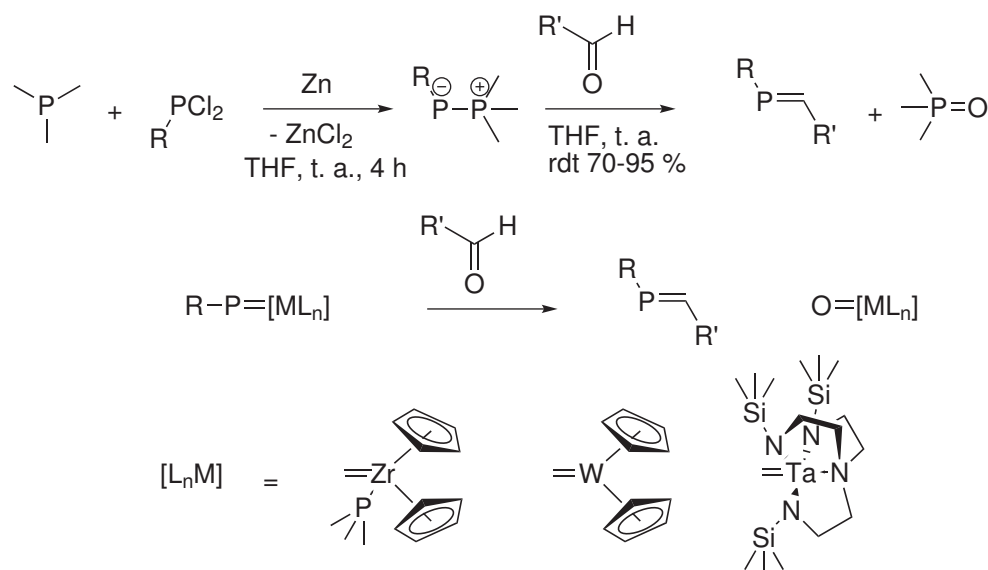


Schéma 2.12. Réactions de phospho-Wittig entre un ylure et un aldéhyde ou entre un complexe de phosphinidène nucléophile et un aldéhyde, permettant la synthèse d'un phosphaaalcène libre [100–102]

Une excellente revue de Shah et Protasiewicz couvre la synthèse de phosphaaalcènes par la réaction de phospho-Wittig [103].

2.1.1.2 Complexes de phosphaaalcènes de métaux réduits

Les complexes de phosphaaalcènes décrits sont assez peu nombreux. Comme vu au 1.2.2 page 17, ceux qui ont trouvé une application en catalyse sont des complexes de Pd^{II} , de Pt^{II} , de Cu^{I} , de Au^{I} , de Ru^{II} et de Ni^{II} . Bien qu'il s'agisse de métaux de la droite du tableau périodique, aucun de ces exemples de complexes ne stabilise un métal au degré d'oxydation (0), cependant, de tels complexes ont été décrits, même s'ils n'ont pas trouvé d'application catalytique.

Complexes de métaux-carbonyles Ce sont sûrement les plus nombreux parmi les complexes de métaux (0) sur les phosphaaalcènes, car les fragments $\text{M}(\text{CO})_x$ sont utilisés pour stabiliser les espèces instables (comme les phosphaaalcènes trop peu encombrés et/ou fortement sensibles) à la fois en apportant de l'encombrement stérique au niveau du phosphore, mais aussi en créant une liaison forte avec le phosphore dont la paire libre n'est alors plus disponible pour une réaction d'oxydation ou d'hydrolyse. Par ailleurs, la solubilité de ces espèces étant plus faible, il est également plus commode de cristalliser les espèces pour en obtenir une image par diffraction des rayons X [35], ce qui permet d'en étudier les paramètres géométriques et donc d'en déduire les propriétés électroniques. Cette technique a été appliquée à de nombreux phosphaaalcènes comme $\text{MesP}=\text{CPh}_2$ complexé sur $\text{Cr}(\text{CO})_5$ [36], les ligands bidentes de Yoshifuji complexés sur $\text{Mo}(\text{CO})_4$ [104] ou sur $\text{W}(\text{CO})_4$ en η^1 sur les phosphores et un $\text{W}(\text{CO})_3$ en η^6 sur

les doubles liaisons [38], des ligands bidentes mixtes phosphaalcènes-phosphines complexés sur $\text{Mo}(\text{CO})_4$ [39], des 1,4-diphosphabutadiènes (diphosphaalcènes) complexés sur $\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_4$ ou $\text{W}(\text{CO})_4$ [40]. Enfin des complexes de fer-carbonyle ont été décrits avec des ligands mono-phosphaalcènes où à la fois la paire libre et la double liaison sont coordonnées par un fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [41] ou qui donnent lieu à une addition oxydante dans la liaison $\text{P}-\text{C}_5\text{Me}_5$ [42] (SCHÉMA 2.13).

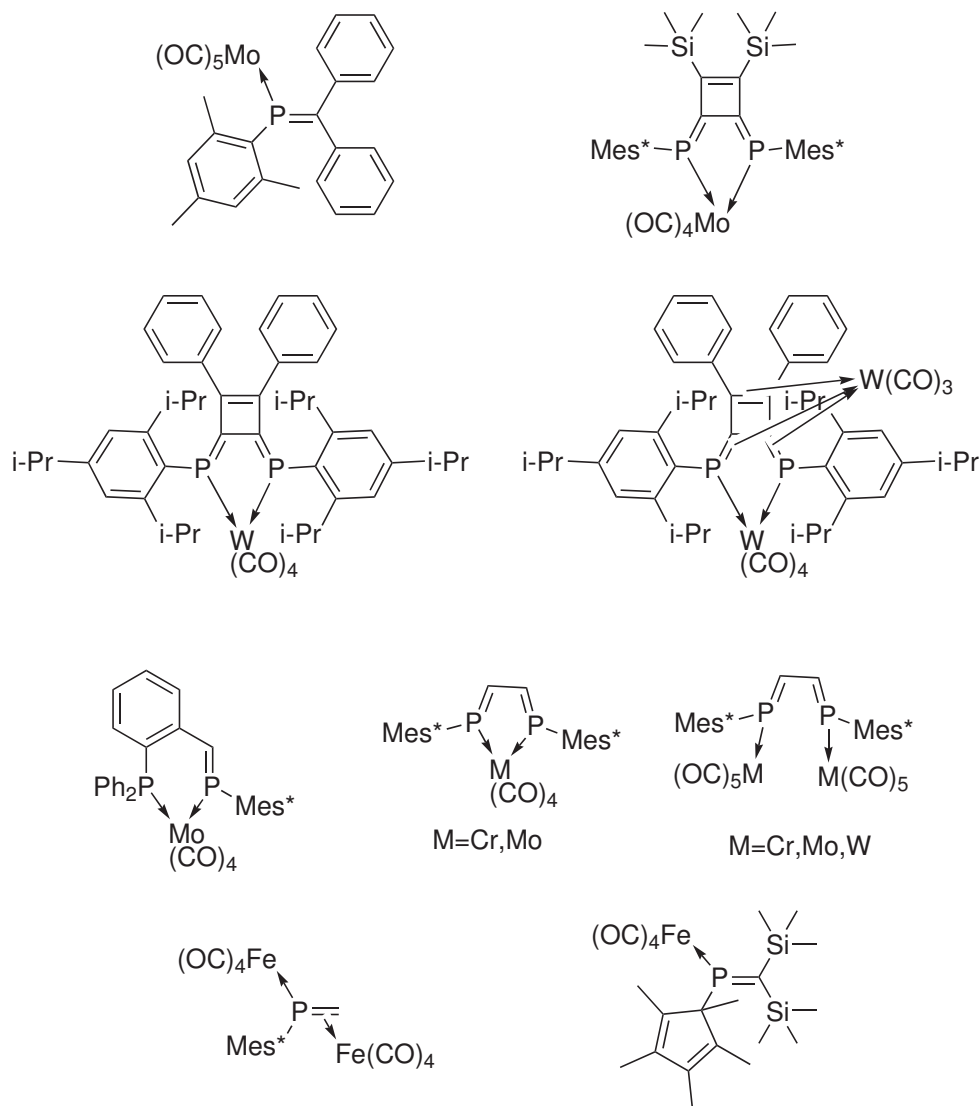


Schéma 2.13. Exemples de complexes de métaux-carbonyles sur des phosphaalcènes [36, 38–42, 104]

A ces complexes, il faut ajouter ceux synthétisés par une réaction où les précurseurs sont déjà coordonnés (voir 2.1.1.1 page 33). Il est donc à noter que si les complexes de phosphaalcènes sur des métaux-carbonyles sont essentiellement des outils de caractérisation ou de protection du ligand, ils laissent quand même apparaître une caractéristique

des phosphaalènes : deux modes de coordination, accessibles, parfois avec le même fragment métallique.

Complexes de métaux du groupe 10 La complexation des phosphaalènes sur Pt^0 a fait l'objet de plusieurs publications. Dès 1982, il est fait état de complexes de Pt^0 sur le mono-phosphaalène $\text{MesP}=\text{CPh}_2$ pour lequel les données de diffraction des rayons X et la RMN ^{31}P en solution à -55°C (à température ambiante, les signaux sont mal résolus) montrent respectivement une coordination η^1 à l'état solide et une coordination η^2 en solution (faible constante de couplage $^1J_{\text{Pt-P}}=505\text{ Hz}$ et déplacement chimique $\delta=-33\text{ ppm}$) [105] (SCHÉMA 2.14). Cette observation a ensuite été confirmée par RMN ^{31}P et ^{195}Pt en phase solide qui montre que dans ce cas, le déplacement chimique du phosphaalène est d'environ $\delta=300\text{ ppm}$; l'équilibre en solution entre les deux formes a été mesuré en fonction de la température [33, 34], avec l'espèce η^2 stable à plus basse température. L'écart d'enthalpie entre les deux formes est de $\Delta H=4\pm 1\text{ kcal/mol}$ en faveur de la forme η^2 , ce qui explique que cette forme soit la plus stable à basse température. La différence d'entropie entre les deux formes est de $\Delta S=15\pm 5\text{ cal/mol/K}$. L'entropie plus importante de la forme η^1 explique que cette forme soit la plus stable à plus haute température.

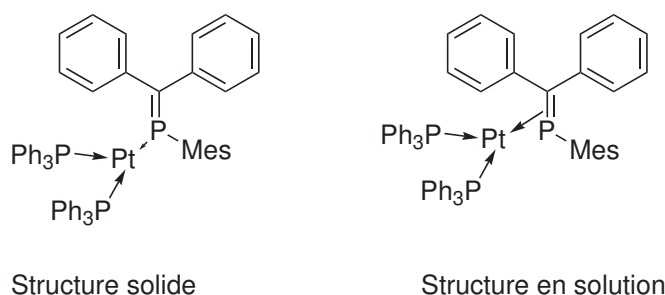


Schéma 2.14. Modes de coordination η^1 et η^2 d'un complexe de Pt^0 sur un phosphaalène dépendant de l'état physique [105]

Plus tard, van Koten a montré, avec deux phosphaalènes différents et des phosphines différentes complétant la sphère de coordination du centre métallique, l'influence de l'encombrement stérique sur le mode de coordination au platine : un fort encombrement favorisant la coordination η^1 , et un encombrement plus faible favorisant au contraire le mode η^2 [52] (SCHÉMA 2.15).

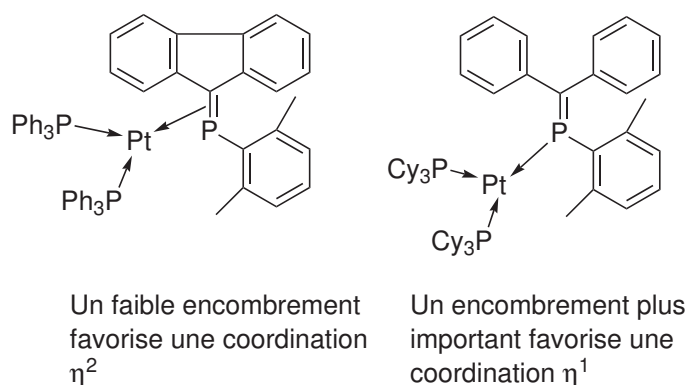


Schéma 2.15. Influence de l'encombrement stérique sur le mode de coordination d'un complexe de Pt^0 sur un phosphaalcène [52]

Plus récemment, Yoshifuji a décrit des complexes de Pt^0 coordonné en $\kappa^2 - \eta^1$ sur ses ligands diphosphaalcènes et dont la sphère de coordination est complétée par du tolane [53, 54] (SCHÉMA 2.16).

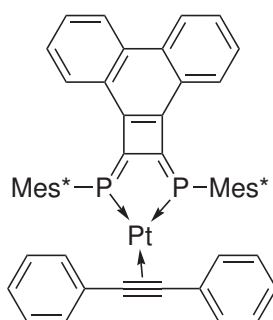


Schéma 2.16. Complexe de Pt^0 de Yoshifuji : le platine est coordonné en η^1 [53, 54]

Enfin, la coordination en respectivement η^1 et η^2 du Ni^0 sur le phosphaalcène $\text{XyP}=\text{CPh}_2$ a été décrite suivant qu'on utilise le fragment $\text{Ni}(\text{CO})_3$ ou $\text{Ni}(\text{bipyridine})$ [51] (SCHÉMA 2.17).

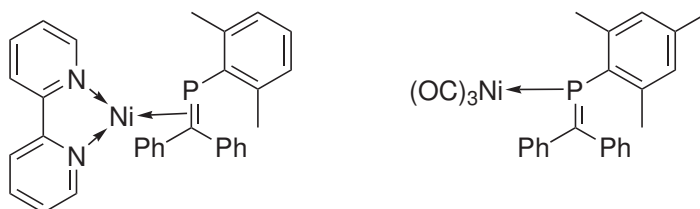


Schéma 2.17. Influence des ligands secondaires sur le mode de coordination du phosphaalcène dans des complexes de Ni^0 [51]

Les phosphaalcènes présentent donc deux modes de coordination possibles : η^1 et η^2 , ce dernier étant légèrement plus stable [33]. D'ailleurs, le fait que cette forme soit la

plus favorable lorsque l'encombrement stérique est faible en est une autre conséquence. Cette caractéristique est intéressante : la coordination η^2 permet de stabiliser des espèces moins encombrées et la forme η^1 permet de libérer l'encombrement stérique du métal pour coordonner un autre ligand (un substrat par exemple).

2.1.2 Catalyse par des complexes de ligands pinceurs

Les ligands pinceurs sont des ligands tridentes rigides, dont les sites de coordination occupés sur le métal sont coplanaires (coordination méridionale). Par conséquent, les deux sites de coordination les plus éloignés sont donc en *trans* l'un de l'autre par rapport au métal. En général, le site de coordination central est de type X, et souvent le résultat de l'addition oxydante du métal dans une liaison C–H [106] voire plus rarement C–C [107]. Cependant, certains possèdent un hétéroatome comportant une paire libre au niveau du site de coordination central et sont donc des ligands L_3 (SCHÉMA 2.18).

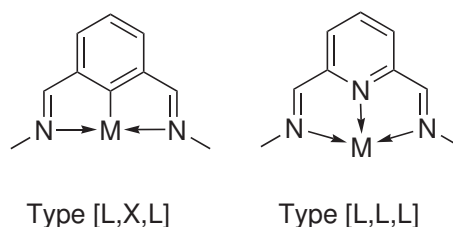


Schéma 2.18. Les ligands pinceurs sont des ligands tridentes rigides dont les 3 sites de coordination sont dans le même plan

Les ligands de ce type, comme les ligands chélatants en général, forment des complexes très stables car contrairement aux ligands monodentes, la décooordination complète du ligand est peu probable, d'autant qu'en cas décooordination d'un bras, la proximité (grâce à la rigidité du ligand) rend la recooordination extrêmement probable. Les ligands pinceurs permettent de former des complexes d'une stabilité thermique exceptionnelle, car la rigidité du squelette et la longueur des bras ne permettent pas au métal de d'accéder aux hydrogènes en β . Ça permet aux complexes de ne pas subir de β -abstraction qui est un mécanisme fréquent de destruction des catalyseurs organométalliques [108].

La stabilité de ces espèces a notamment permis de les utiliser dans de nombreuses catalyses. Les complexes pinceurs de palladium ont notamment été utilisés pour la réaction de Heck entre une oléfine et une halogénoarène [109]. Dans ce cas, une controverse sur le rôle du ligand existe, notamment à propos du fait qu'il est possible que le ligand se détache complètement pour libérer un atome de Pd^0 qui catalyse ensuite la réaction, soit via un complexe moléculaire soit via la formation de nanoparticules par agglomération [110, 111] (SCHÉMA 2.19).

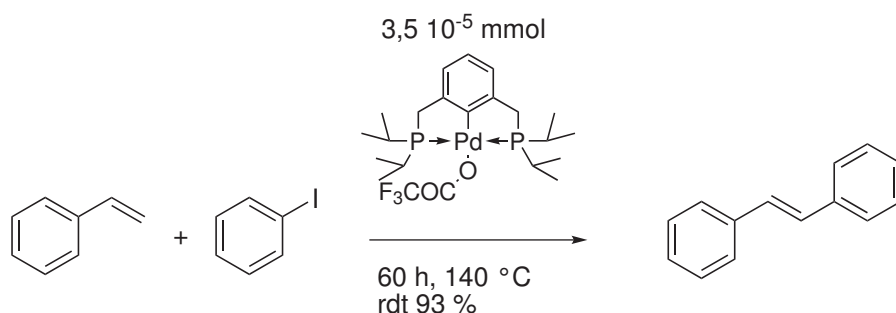


Schéma 2.19. Exemple d'utilisation d'un complexe pinceur de Pd^{II} pour catalyser la réaction de Heck entre une oléfine et une halogénoarène [109]

D'autres couplages sont possibles, comme Suzuki-Miyaura (entre un acide boronique et une halogénoarène) [112], Sonogashira (entre une alcyne et une halogénoarène) [113], Negishi (entre un zincique et une halogénoarène) [114, 115], Hiyama (entre un triméthoxyarylsiloxane et une halogénoarène) [116], Stille (entre un arylstanane et une halogénoarène) [117]. Dans ces deux derniers couplages, il semble que les complexes ne soient que des précurseur de palladium métallique (SCHÉMA 2.20).

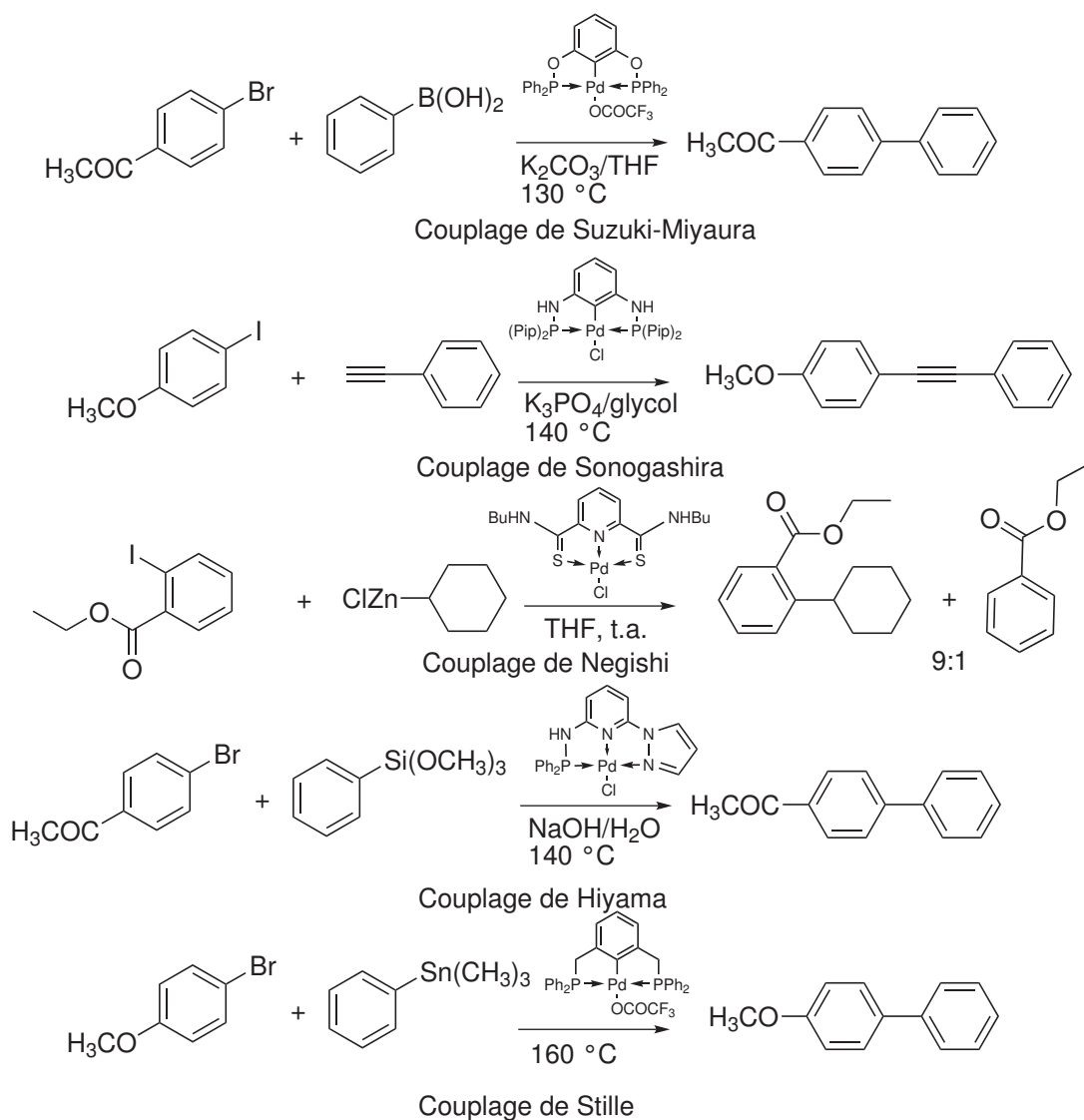


Schéma 2.20. Exemples de couplages croisés catalysés par des complexes pinceurs de palladium [112–117]

D'autres réactions peuvent être catalysées par des complexes pinceurs de palladium : réaction d'aldol (entre un isonitrile et un carbonyle) [118, 119], de Michael [120, 121], des réactions d'allylations [111, 122–124] (SCHÉMA 2.21)...

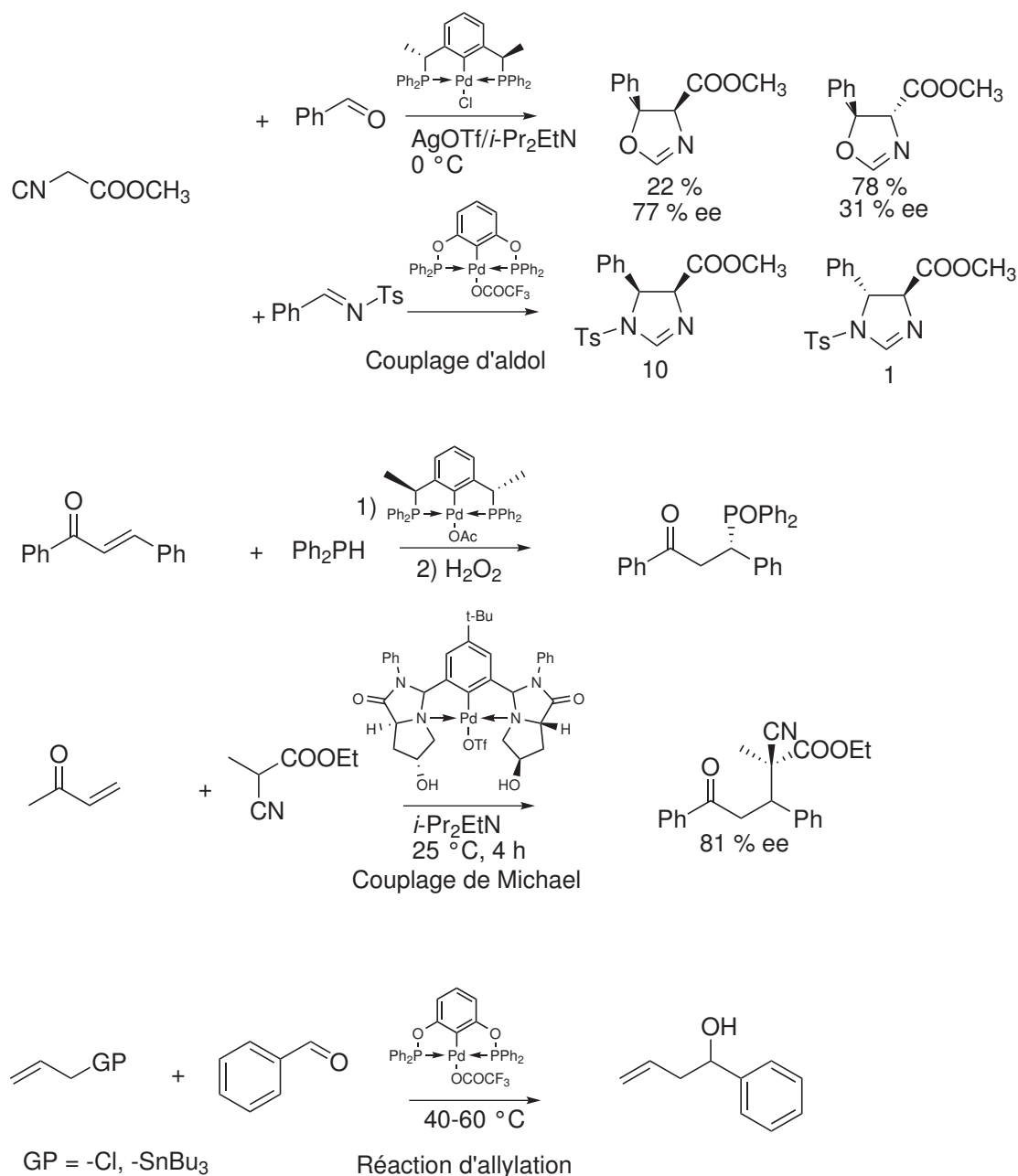


Schéma 2.21. Autres exemples de réactions catalysées par des complexes pincesurs de palladium : couplages d'aldol [118, 119], de Michael [120, 121] et allylation de différents substrats [111, 122–124]

Des complexes de platine ont aussi été envisagés comme capteurs ou en électronique moléculaire [123]. Brookhart et Gibson ont indépendamment utilisé avec succès des complexes pincesurs [N,N,N] pour l'oligomérisation et la polymérisation de l'éthylène avec d'excellentes activités [125–127]. L'oligomérisation est effectuée avec des complexes de Fe^{II} peu encombrés. La sélectivité pour les α -oléfin est très bonne sous pression (>99 %

dès 14 bar) avec des activités allant jusqu'à $5 \cdot 10^6$ kg d'oligomère/mol de Fe/h à 90 °C et 40 bar. La polymérisation est faite avec des complexes plus encombrés de Fe^{II}. L'activité peut atteindre $3,8 \cdot 10^4$ kg de polymère/mol de Fe/h (SCHÉMA 2.22).

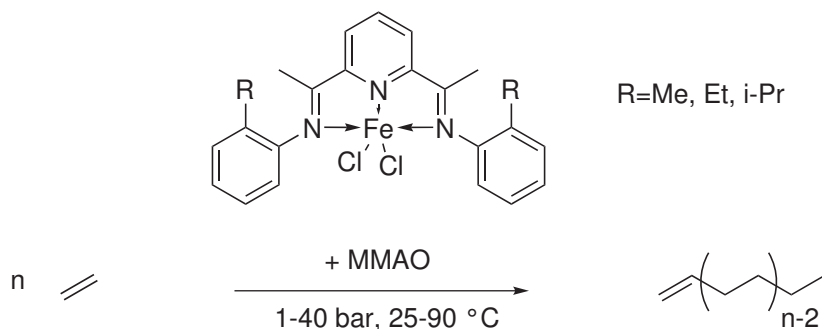


Schéma 2.22. Oligomérisation et polymérisation de l'éthylène sous pression par un complexe pinceur de fer(II) en présence de MMAO comme activateur [125–127]

Enfin deux réactions avec des complexes pinceurs sont particulièrement remarquables : la déhydrogénation d'alcanes par des complexes hydruire d'iridium avec ou sans accepteur d'hydrogène (oléfine sacrificielle) [108, 128]. Couplé à un catalyseur de métathèse des oléfines, ce système permet de réaliser la métathèse des alcanes par déhydrogénation, métathèse et hydrogénation (SCHÉMA 2.23).

2. ISOMÉRIISATION DES PHOSPHAALCÈNES PAR LES MÉTAUX RÉDUITS

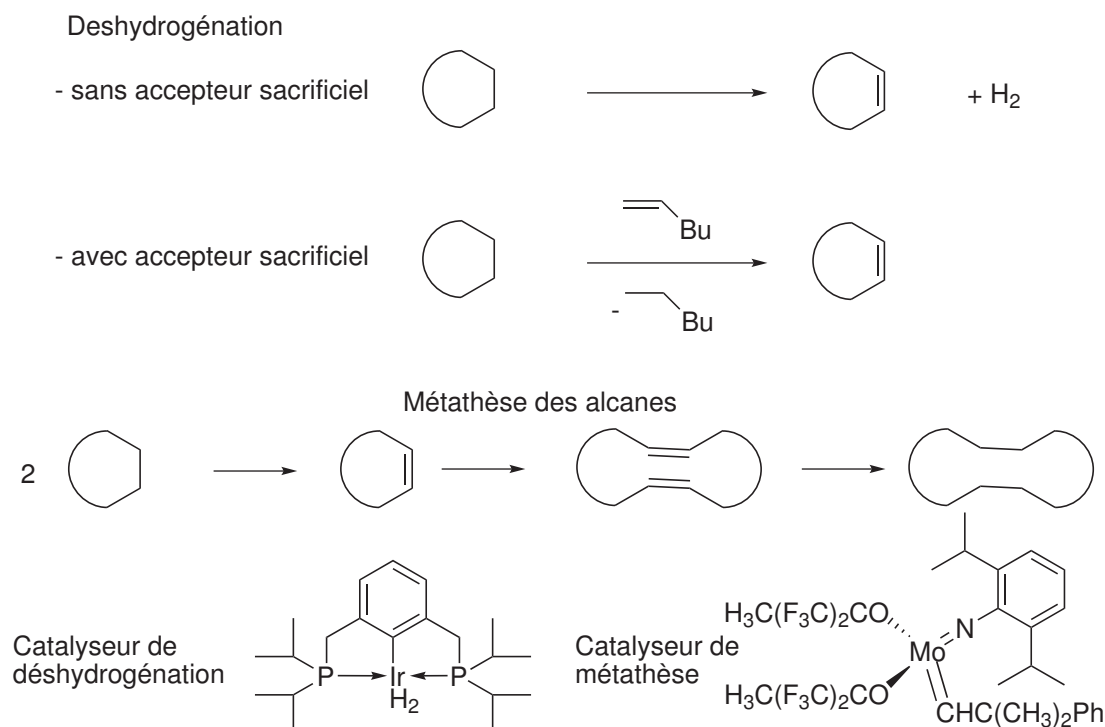


Schéma 2.23. Réactions de déshydrogénation des alcanes en oléfine, avec ou sans accepteur sacrificiel et de métathèse des alcanes [108, 128] : la déshydrogénation/hydrogénation est effectuée par un complexe pinceur d'hydruure d'iridium

Une autre réaction remarquable est la synthèse d'amide par réaction entre un alcool et une amine primaire avec libération d'hydrogène catalysée par des complexes pinceurs [N,N,P] de ruthénium. Lors de cette réaction, le ligand subit une déshydrogénation puis est régénéré en fin de cycle [129] (SCHÉMA 2.24).

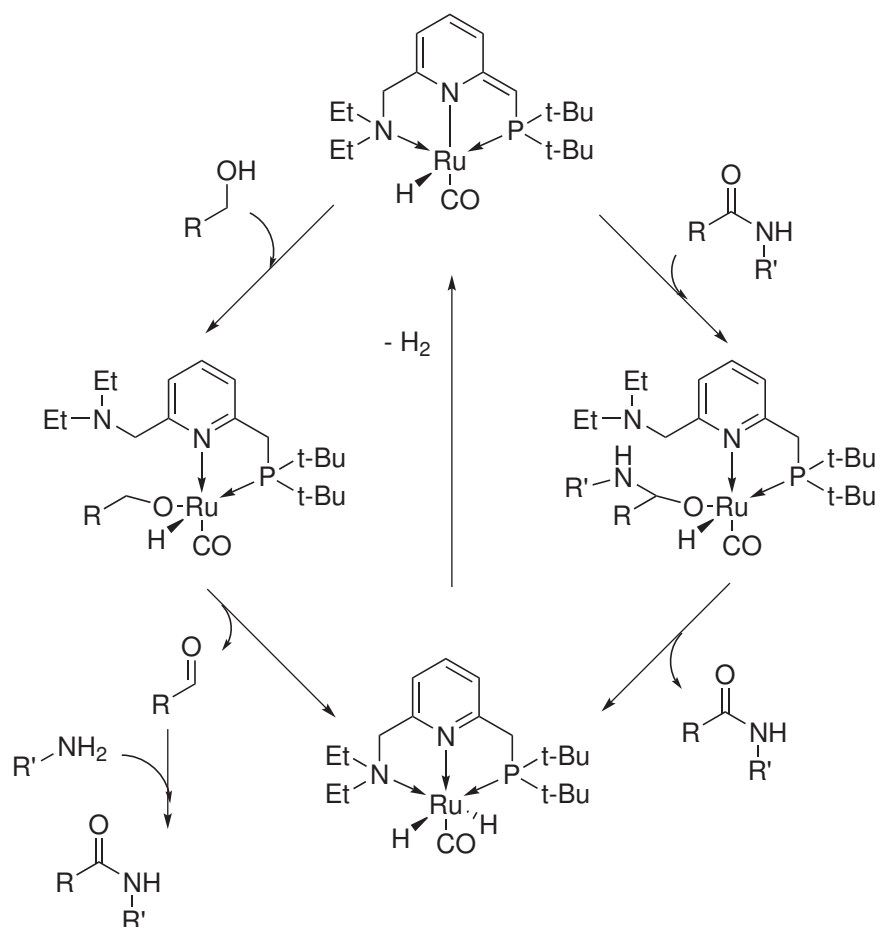


Schéma 2.24. Cycle catalytique de synthèse d'amide par couplage déshydrogénant d'un alcool et d'une amine catalysée par un complexe pinceur de ruthénium : le ligand est impliqué dans la réaction en servant d'accepteur d'hydrogène [129]

Comme on peut le voir, les complexes pinceurs sont particulièrement intéressants pour la catalyse. En effet, leur grande stabilité évite qu'ils ne se décomposent et permet donc la synthèse de complexes très actifs et la grande variété des substituants possibles permet d'ajuster finement leur propriétés électroniques. C'est donc sur un ligand de type pinceur comportant des motifs phosphaalènes que l'étude s'est portée.

2.2 Premières expériences

2.2.1 Choix du ligand

Comme vu lors de la partie introduction de ce chapitre, les phosphaalènes sont des ligands qui n'ont pour l'heure trouvé que peu d'applications en catalyse homogène. Leurs complexes de métaux (0) n'ont, semble-t-il, aucune application actuellement bien que ces ligands se soient montrés intéressants pour stabiliser des métaux riches aux bas degrés d'oxydation. Il semblait donc nécessaire d'explorer les propriétés de tels complexes. Afin

d'assurer une stabilité maximale au complexe tout en laissant le métal suffisamment accessible pour d'éventuelles catalyses, une structure de ligand pinceur a été choisie, car elle permet d'avoir une coordination très stable (il est extrêmement improbable qu'un tel ligand se décroche) mais aussi d'avoir deux fonctions phosphaalcènes sur le même ligand, en *trans* l'une de l'autre qui plus est, ce qui permet une rétrodonation très forte et doit donc assurer des liaisons P–M fortes, tout en laissant au moins un site de coordination accessible. La structure initialement choisie a donc été d'avoir deux fonctions phosphaalcènes attachées sur un noyau pyridine (espèce **2.1**). La synthèse d'un tel ligand a déjà été décrite par le groupe de Michel Geoffroy [130] sans pour autant déboucher sur une étude de la coordination (SCHÉMA 2.25). Depuis, quelques travaux portant sur des ligands de ce type ont été publiés, mais aucun sur des métaux (0) [68, 131–133].

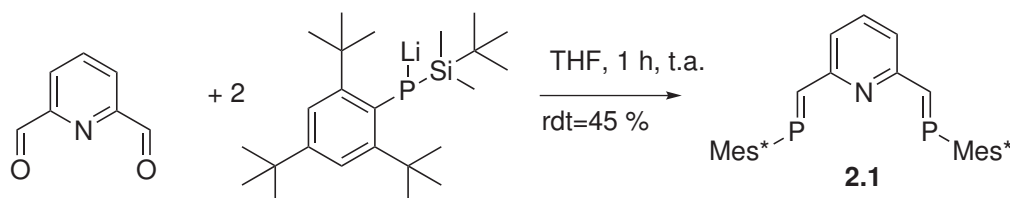


Schéma 2.25. Synthèse reportée par le groupe de Michel Geoffroy (par la réaction de phospho-Peterson) et structure du ligand envisagé **2.1** [130]

La synthèse retenue n'est cependant pas celle qui a été précédemment décrite (à savoir la réaction de phospho-Peterson). En effet, cette dernière procède par la réaction d'une phosphine primaire avec une base forte (*n*-Butyllithium) puis ajout d'un équivalent de chlorosilane, avant de déprotonner une seconde fois avec la même base. Enfin, l'espèce R–P(Li)–Si(Me)₂tBu est mise à réagir avec un équivalent de carbonyle. La synthèse de la phosphine de départ nécessite en outre de réduire avec LiAlH₄ la dichlorophosphine correspondante. Notre approche tire parti d'une réaction de phospho-Wittig telle que décrite par Protasiewicz [102] entre un aldéhyde et un ylure du type ArP=PMe₃ généré *in situ* par réduction de l'adduit Me₃P⁺–>P(Cl)Ar · Cl[–] par le zinc (SCHÉMA 2.26).

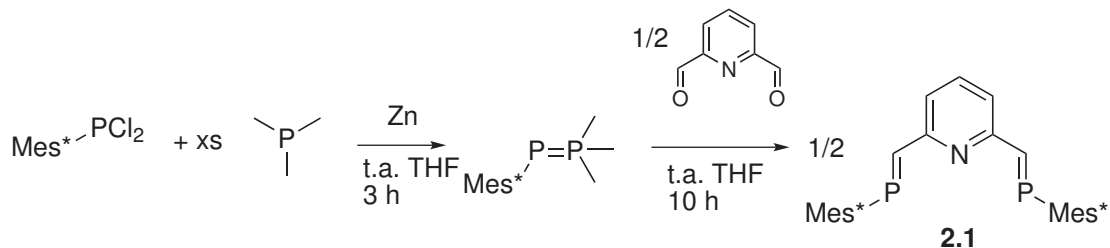


Schéma 2.26. Synthèse de **2.1** par la réaction de phospho-Wittig

Cette réaction est en effet beaucoup plus simple à mettre en œuvre : réaction « one pot » sans bain froid et pour laquelle la stœchiométrie de nombreux réactifs n'est pas

critique (PMe_3 , Zn). De plus, le rendement de la synthèse original étant modeste (30 %) et nécessitant une chromatographie sur colonne, en changer peut se révéler intéressant, d'autant que les rendements de la réaction de phospho-Wittig sont généralement excellents [102]. Enfin, la réaction de phospho-Wittig ne donne que l'isomère *E* de la liaison $\text{P}=\text{C}$ [102], contrairement à la réaction de phospho-Peterson qui produit l'isomère *Z* en quantité non négligeable [130].

Quelques essais de synthèse selon ce protocole ont été réalisés : l'ylure est généré par réduction de Mes^*PCl_2 par un excès de zinc métallique (en poudre) en présence d'un excès de PMe_3 (2,5 équivalents). Lorsque la conversion de la dichlorophosphine est complète, on ajoute un défaut du dialdéhyde (1/3 d'équivalent, pour éviter la formation d'un monophosphaalcène). Une RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du brut réactionnel montre alors clairement la formation de **2.1** (singulet à $\delta=282$ ppm) bien en accord avec la littérature avec un rendement estimé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ d'environ 80 % avant purification. On ne voit pas la trace de l'isomère *E-Z*. Un traitement aqueux du brut réactionnel suivi d'une précipitation au méthanol (semblable à celui effectué auparavant au laboratoire par Deschamps sur des phosphoalcènes [66]) dégrade complètement le produit. Une purification consistant à tirer à sec le produit, puis extraire à l'éther de pétrole, avant de filtrer sur une courte colonne d'alumine sous azote en éluant à l'éther de pétrole permet d'obtenir le produit pratiquement pur (>90 %, avec quelques traces de $\text{O}=\text{PMe}_3$ et d'oxyde). Cependant, conservé à température ambiante, celui-ci se dégrade rapidement (la publication de Geoffroy suggère qu'il doit être conservé à -25°C et qu'il se dégrade en partie pendant la chromatographie).

Cette difficulté technique, alliée à la faible disponibilité du dialdéhyde de départ (au moment de l'étude), a entraîné la décision d'expérimenter la possibilité de stabiliser des métaux (0) uniquement par deux phosphoalcènes en *trans* avec un ligand plus stable et plus facile d'accès, surtout en début de thèse pour se familiariser avec la synthèse. Le noyau pyridine a donc été remplacé par un benzène. Ce second ligand (**2.2a**) a également été décrit par le groupe de Geoffroy [43, 44], et une synthèse par la réaction de phospho-Wittig avait été réalisée précédemment au laboratoire avec succès [66] (SCHÉMA 2.27 et voir B.2 page 190). Accessoirement, il a aussi été fait par le groupe de Stephan via une réaction de phospho-Wittig à partir d'un complexe de zirconium-phosphinidène [100].

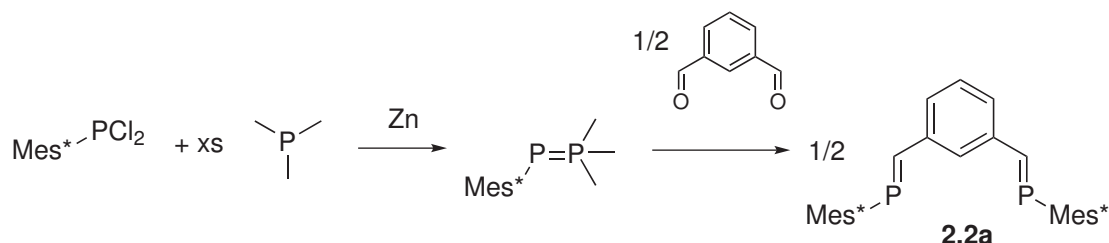


Schéma 2.27. Synthèse du nouveau ligand **2.2a** par la réaction de phospho-Wittig telle que déjà effectuée au laboratoire [66]

Enfin, l'isophthalaldéhyde est un produit facilement disponible. La présence d'une liai-

son C–H aromatique en lieu et place de l’azote central laisse cependant la possibilité d’une addition oxydante dans cette liaison, qui rendrait le complexe formé moins intéressant puisque le complexe ainsi formé (Pt^{II} notamment) est accessible par un précurseur de Pt^{II} . Cela permettrait tout de même d’arriver à un complexe hydruure de Pt^{II} à 14 e^- de phosphaalcène en une seule étape. Cependant, si un tel complexe se formait il apporterait la preuve de la coordination du métal (0) sur les phosphaalcènes, puisque le métal doit se trouver à proximité de la liaison pour s’y insérer. De plus cela signifierait que l’insertion se fait facilement à température ambiante, ce qui n’est pas si fréquent (si l’insertion ne se faisait pas à basse température alors on pourrait observer le complexe de Pt^0).

2.2.2 Complexes décrits avec le ligand

La publication de Michel Geoffroy décrit trois complexes de métaux du groupe 10 au degré d’oxydation (II) qui se forment par réaction du ligand avec un précurseur métallique sur un équivalent de ligand dans le dichlorométhane à température ambiante. Le métal s’insère alors facilement dans la liaison C–H de l’arène centrale pour former les complexes pinceurs avec élimination d’un équivalent d’acide (HCl ou HBF_4 dans le cas d’un précurseur de palladium dicationique) [43] (SCHÉMA 2.28).

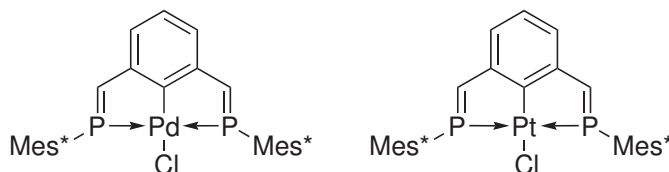


Schéma 2.28. Complexes de Pt^{II} et Pd^{II} décrits par M. Geoffroy avec le ligand **2.2a** [43]

Le complexe LPdCl a été essayé comme catalyseur de couplages de Suzuki et Sonogashira au laboratoire par Le Floch et Deschamps [66] en 2007.

2.2.3 Réaction de **2.2a** avec $\text{Ni}(\text{COD})_2$

Afin de tester la possibilité de stabiliser des métaux riches au degré d’oxydation (0), le premier précurseur choisi a été $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (SCHÉMA 2.29). Ce précurseur de Ni^0 a plusieurs caractéristiques intéressantes : les ligands sont facilement déplacés par d’autres ligands et le cyclooctadi-1,5-ène formé est aisément éliminé par pompage sous vide ou extraction avec un solvant organique [134, pages 94 - 100]. Enfin, il est diamagnétique et donc ne pose pas de problème en RMN. Bien que les ligands CO semblent favoriser la coordination en η^1 du Ni^0 sur les phosphaalcènes [51], la dangerosité de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ rend son utilisation hors de question.

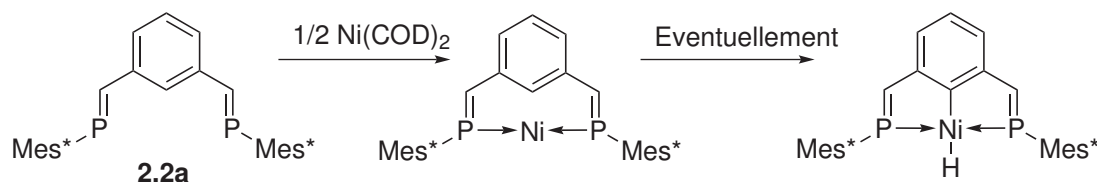


Schéma 2.29. Structures des complexes de Ni^0 sur **2.2a** visés

La réaction entre le diphosphaalcène et un équivalent de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ à température ambiante se traduit par l'apparition de précipité noir de Ni^0 et un changement de signal en RMN ^{31}P d'un singulet à 261 ppm pour deux singulets à -7,5 et -7,6 ppm. Sur la base de la RMN ^{31}P , la réaction est quantitative par rapport au ligand. Les produits formés sont très sensibles à l'oxydation. L'importance du changement de déplacement chimique laisse penser que la coordination en η^1 du nickel sur les deux phosphores n'est pas la structure du produit obtenu. En effet, un complexe complexe de phosphaaalcène normal a un déplacement autour de 200 ppm [51]. De plus, la réaction étant totale, l'apparition d'un précipité noir de Ni^0 discrédite encore d'avantage une telle structure car il implique qu'une partie significative du nickel introduit soit perdue. Par ailleurs le spectre ^1H du produit brut montre la présence de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ non consommé. Ce spectre est cependant peu informatif car la présence du précipité de nickel rend la RMN très imprécise : la faible résolution ne permet pas d'en déduire la structure. Une structure de type $\text{Ni}(\text{L})_2$ a également été écarté par la réaction entre le ligand et 10 mol% de $\text{Ni}(\text{COD})_2$. En effet dans ces conditions on devrait voir 20 % de conversion du ligand (et ceci d'autant plus que l'excès de ligand par rapport au Ni doit favoriser la formation d'un tel complexe) mais aucune conversion n'est observée. Une réaction d'isomérisation du ligand catalysée par le Ni^0 est alors envisagée (où seule une très faible portion du nickel est active à cause de la précipitation de Ni^0), d'autant que le déplacement chimique du produit obtenu est dans la zone des phosphines R_3P (SCHÉMA 2.30).

Pour écarter la possibilité d'une réaction catalysée par des nanoparticules de nickel formées *in situ*, le diphosphaalcène a été mis à réagir avec des nanoparticules de nickel préformées, mais aucune réaction n'a été observée.

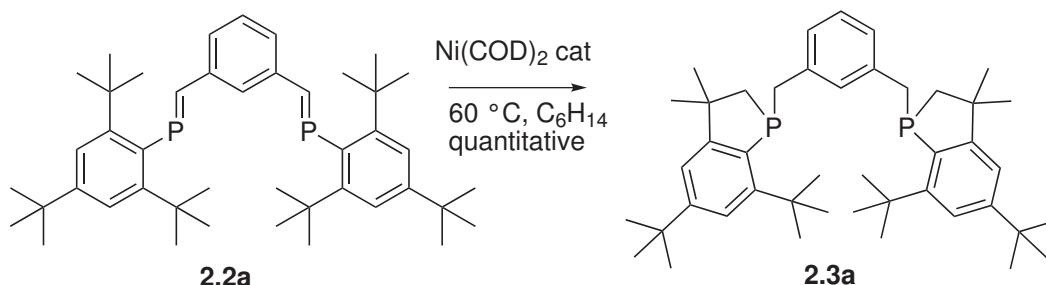


Schéma 2.30. Réaction d'isomérisation catalysée par le Ni^0 envisagée de **2.2a** en **2.3a** : le déplacement chimique dans la zone des phosphines laisse penser que la double liaison $\text{P}=\text{C}$ a disparu

2.2.4 Réaction de **2.2a** avec $\text{Pt}(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$

Face aux difficultés d'identification du produit de réaction entre le ligand et $\text{Ni}(\text{COD})_2$, la coordination du ligand sur $\text{Pt}(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$, complexe également d^{10} et neutre, a été essayée. En effet, le platine possède six isotopes naturels tous de spin $S=0$ sauf ^{195}Pt qui a un spin $S=1/2$ et a une abondance naturelle de 33,8 %. Cet isotope couplant avec le ^{31}P , il permet de détecter en RMN la coordination du platine sur le phosphore. La réaction stœchiométrique conduit aux mêmes produits qu'avec le nickel (même déplacement chimique en ^{31}P). Ces produits ne présentent aucun couplage entre le phosphore et le platine, appuyant l'hypothèse d'une isomérisation puisque le métal n'est pas accroché au phosphore. La présence de deux fonctions phosphaalènes isomérisables par molécule de ligand suggère que la réaction est catalytique, car il y a seulement un demi équivalent de platine par fonction. Afin de confirmer le caractère catalytique de la transformation, la réaction a été menée avec une plus faible quantité de platine par rapport au ligand (20 mol%). Elle procède alors en une nuit à 65 °C dans l'éther de pétrole. La filtration sur gel de silice sous atmosphère inerte en éluant au dichlorométhane permet la purification satisfaisante des produits (élimination des signaux correspondants à PCy_3 , $\text{O}=\text{PCy}_3$ et au complexe $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$). Cependant, cela ne permet pas de séparer les deux produits formés, rendant l'interprétation des spectres RMN difficile (notamment pour attribuer les signaux des CH_2 de chaque diastéréoisomère).

2.3 Bibliographie : isomérisation des Mes^*P

Le caractère catalytique de la transformation, ainsi que le déplacement chimique des produits formés et la présence de deux produits laissent penser que la transformation observée est une isomérisation du ligand. Cette hypothèse est d'autant plus crédible que les réactions d'insertion dans les groupes *t*Bu en position *ortho* du fragment Mes^*P sont connues depuis longtemps sur des substrats divers (phosphines, phosphaalènes, phosphinidènes et leurs précurseurs...) et dans des conditions diverses : irradiation, thermique (y compris pyrolyse flash), catalyse homogène...

2.3.1 Isomérisation des phosphines

La supermésityldichlorophosphine Mes^*PCl_2 est probablement le substrat le plus simple permettant de mettre en œuvre une isomérisation du fragment Mes^*P . La réaction a été décrite dès 1983 par le groupe de Yoshifuji par chauffage de Mes^*PCl_2 au reflux du toluène en présence de pyridine [135] (SCHÉMA 2.31). D'autres groupes ont utilisé des réactions similaires, notamment celui d'Aitken pour la génération de phosphole [136]. Ce même groupe avait également décrit la formation du phosphoindane à partir du même produit de départ par pyrolyse flash en présence de magnésium [137] mais cette réaction fait probablement intervenir un intermédiaire phosphinidène dont la transformation sera traitée au paragraphe 2.3.2 page 54.

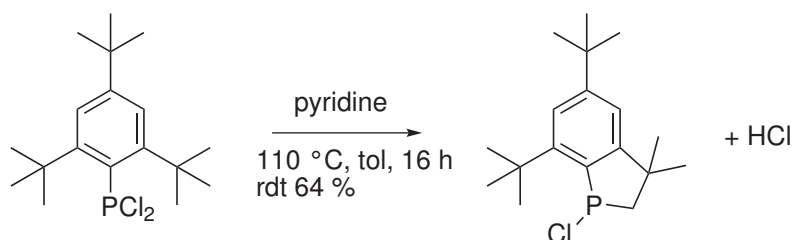


Schéma 2.31. Isomérisation thermique de Mes^{*}PCl₂ avec formation d'un cycle à cinq chaînons sur le phosphore [135]

Par ailleurs, la supermésitylphosphine Mes^{*}PH₂ a également été isomérisée mais dans des conditions différentes. La réaction se fait sur un métal, en conditions catalytiques avec dégagement d'hydrogène, sur des métaux riches comme Cp^{*}Rh^I [138] ou des métaux pauvres comme le titane [139] (SCHÉMA 2.32). Le mécanisme postulé dans le cas du rhodium ne fait pas intervenir d'espèce phosphinidène mais une espèce Rh(V). Dans le cas du titane, le passage par un phosphinidène est clairement établi puisque une espèce analogue avec du zirconium a été isolée. L'isomérisation a aussi été observée dans des réactions stœchiométriques par exemple avec un équivalent d'oxydant comme le tritylium qui abstrait un hydrure au phosphore, mais la réaction n'est ni propre ni de bon rendement [140] (SCHÉMA 2.33).

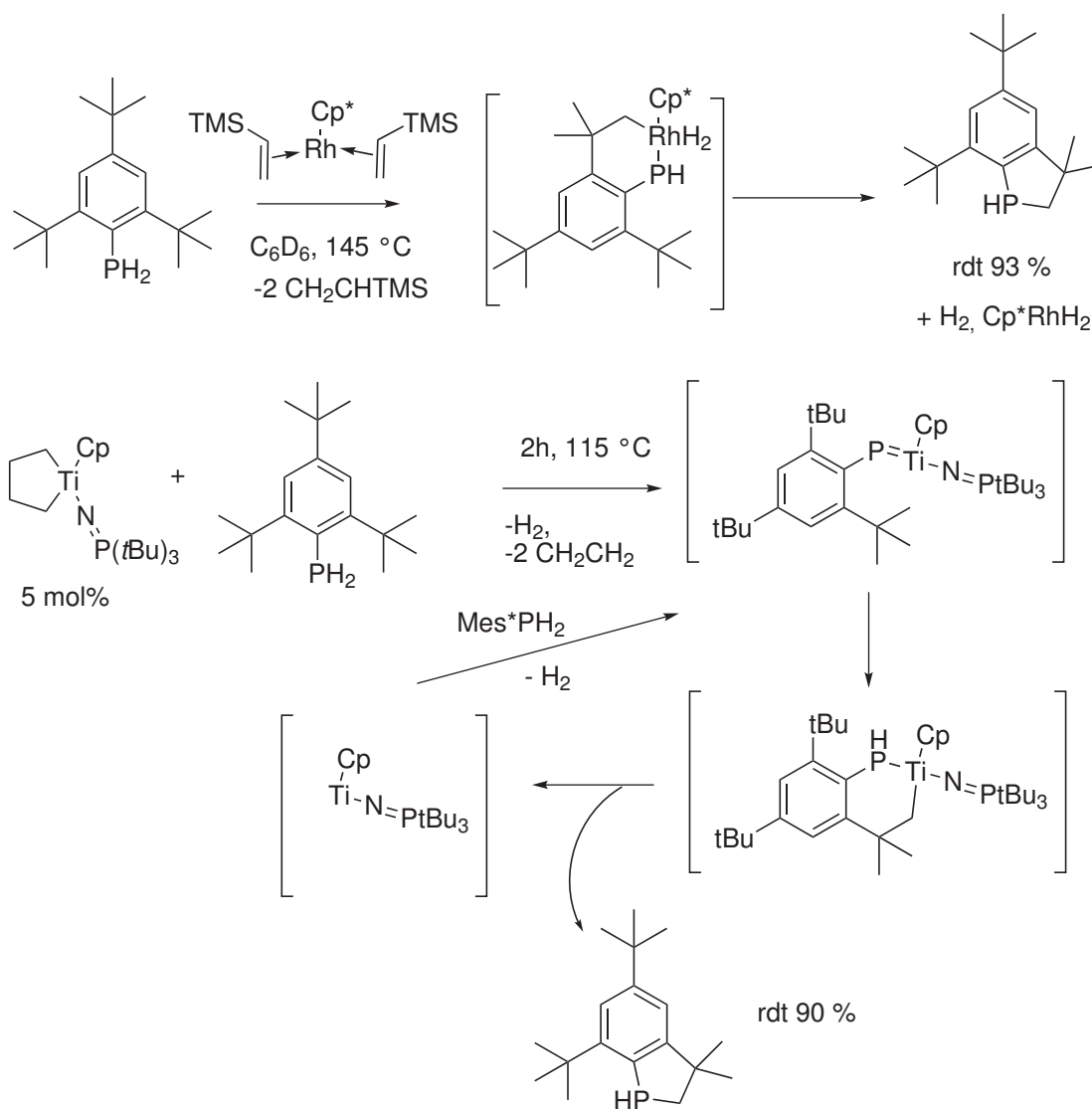


Schéma 2.32. Isomérisation catalytique de Mes^*PH_2 et mécanismes proposés avec un complexe de Rh^{I} [138] et de Ti^{IV} [139]

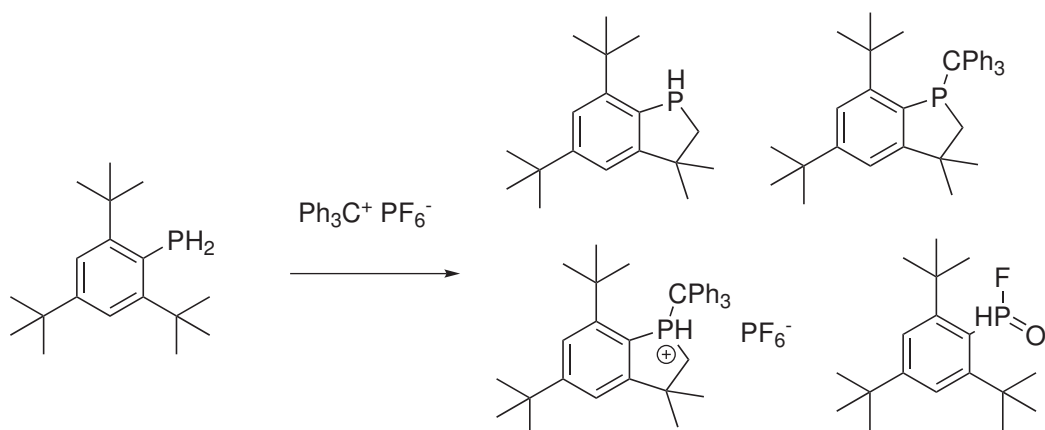


Schéma 2.33. Isomérisation stœchiométrique de Mes^{*}PH₂ par Ph₃C⁺PF₆⁻ et sous-produits formés [140]

L'isomérisation du motif dans des réactions stœchiométriques est aussi possible dans la sphère de coordination d'un métal. Delpéché *et coll.* ont observé une isomérisation de ce type sur des complexes de phosphinidènes sur du ruthénium lors de l'ajout d'une alcyne primaire [141] (SCHÉMA 2.34).

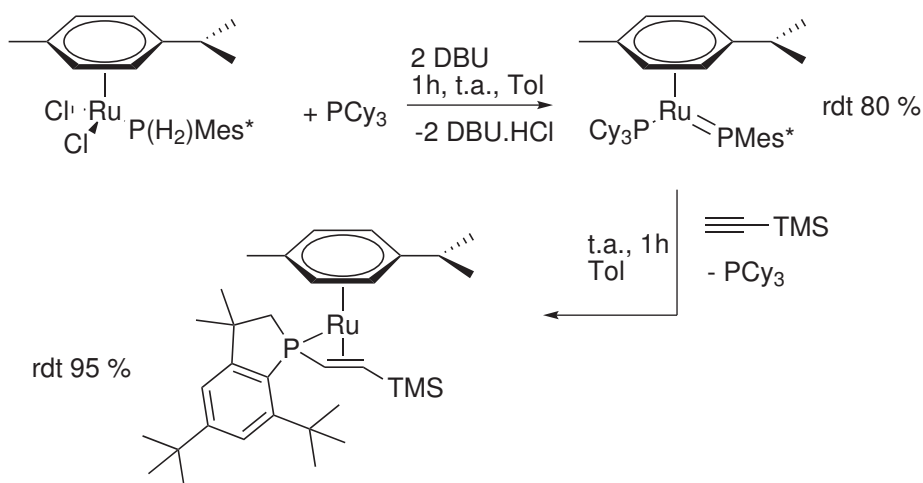


Schéma 2.34. Isomérisation stœchiométrique de Mes^{*}PH₂ par un complexe de Ruthénium mettant en jeu un complexe intermédiaire de phosphinidène terminal [141]

Ruiz *et coll.* ont eux observé cette même isomérisation sur des complexes de phosphinidènes coordonnés au fer sur des structures à deux atomes de fer [142] (SCHÉMA 2.35).

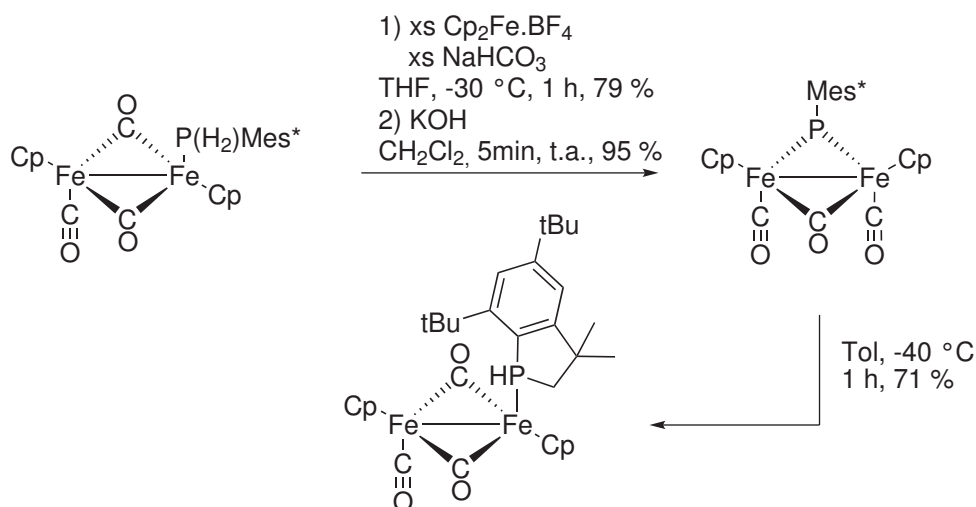


Schéma 2.35. Isomérisation stœchiométrique de Mes^*PH_2 par un complexe de Fer mettant en jeu un complexe intermédiaire de phosphinidène pontant [142]

Kiplinger *et coll.* ont décrit l'isomérisation de la Mes^*PH_2 sur un complexe de Lu^{III} comportant un ligand pinceur [PNP] et deux ligands $\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3$. L'ajout de la phosphine permet la libération de deux molécules $\text{Si}(\text{Me})_4$ puis du phosphoindane [143] (SCHÉMA 2.36).

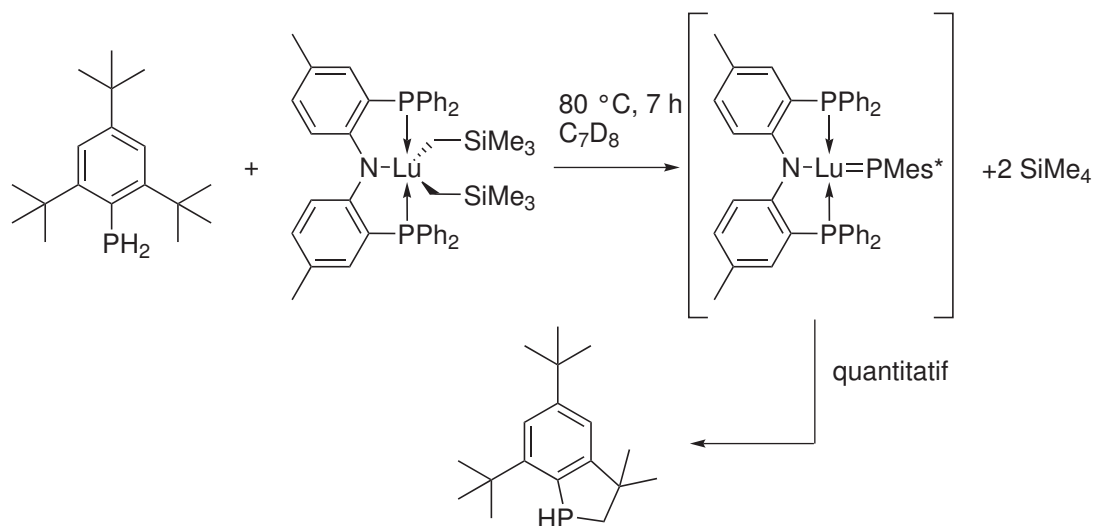


Schéma 2.36. Isomérisation stœchiométrique de Mes^*PH_2 par un complexe de Lutécium mettant en jeu un complexe terminal de phosphinidène terminal [143]

2.3.2 Isomérisation des phosphinidènes et de leurs précurseurs

Les phosphinidènes libres sont des espèces particulièrement instables. Les réactions censées générer ces fragments ne donnent lieu qu'à la formation de cyclooligomères

comme (PhP)₅ ou de diphosphènes lorsque l'encombrement des phosphores augmente. Ces espèces sont parfois utilisées comme des formes masquées de phosphinidènes dans les synthèses. Le diphosphène Mes^{*}P=PMe^{*}, synthétisé pour première fois par le groupe de Yoshifuji en 1981 [144], se scinde en deux molécules de phosphoindane lorsqu'il est irradié pendant 2 h par une lampe au mercure dans le THF à -78 °C [145–149] avec un rendement quasi-quantitatif (SCHÉMA 2.37). L'acide fluoroborique [150], le soufre [151], permettent des réactions analogues. D'autres précurseurs de phosphinidènes subissent le même réarrangement : Mes^{*}P=P(Me)₃ se décompose en phosphoindane et triméthylphosphine sous irradiation [101]. Les diphosphoranes synthétisés par réaction d'un carbène sur un diphosphène, se scindent sous irradiation en un phosphaalcène et un phosphinidène qui se réarrange [152, 153]. Cependant, le produit majoritaire de cette réaction est un 1,3-diphosphaproprène. De même, le phosphirane Mes^{*}P(CH₂)₂ et des phospholes [154] se décomposent sous irradiation pour donner transitoirement un phosphinidène. Les supermésitylphosphinidènes générées par pyrolyse flash sous vide (FVP) des dichlorophosphines correspondantes [137] ou par décomposition d'une diazidophosphine par pyrolyse flash ou par irradiation [155] subissent le même sort. Enfin diverses autres espèces comme Mes^{*}PS₂ [156, 157] sont aussi susceptibles d'un tel réarrangement (SCHÉMA 2.37).

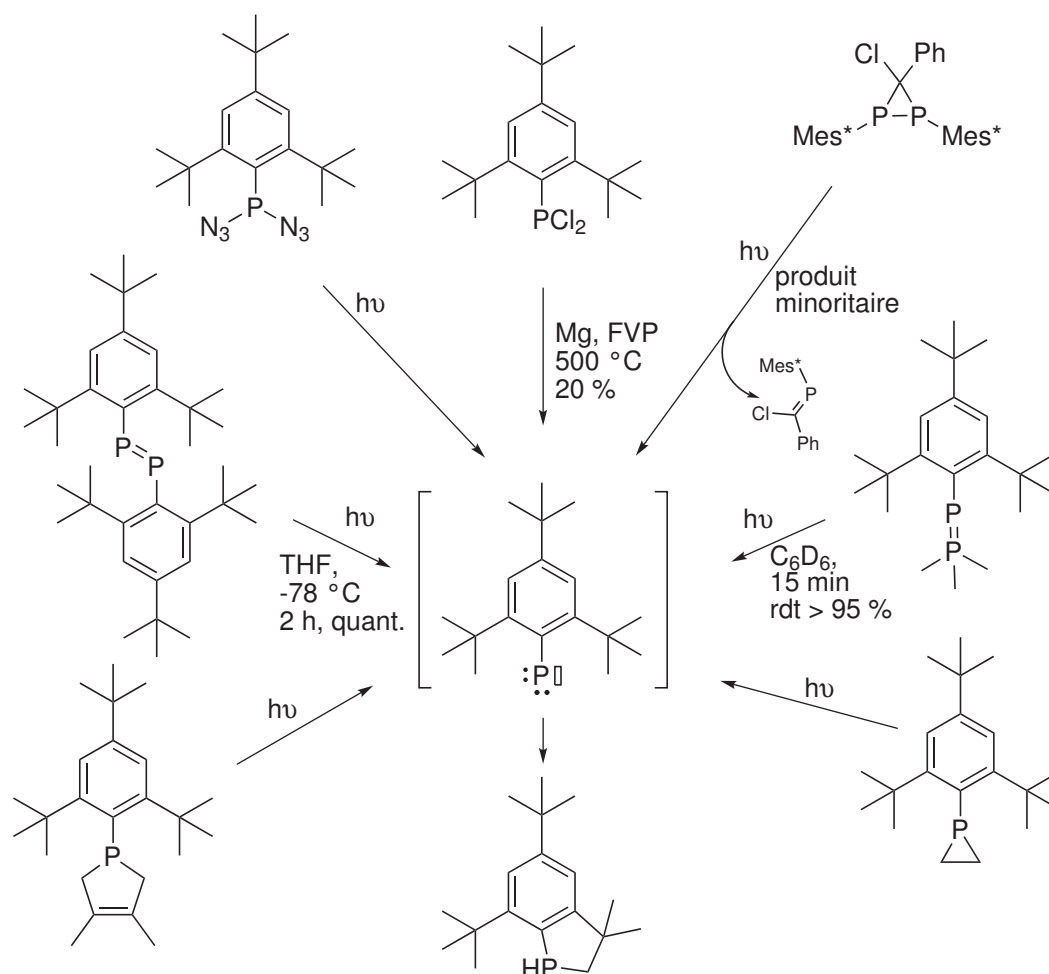


Schéma 2.37. Le fragment Mes* P étant instable, lorsqu'il est généré en conditions diluée, il forme un cycle à cinq chaînons pour se stabiliser [101, 137, 144–150, 152, 153, 156? , 157]

2.3.3 Isomérisation des phosphaalènes

Les phosphaalcènes ne sont stables que s'ils possèdent un encombrement stérique suffisant au niveau du phosphore. Le groupe super-mésityle est suffisamment encombrant pour obtenir des espèces stables à l'air et aux alcools et permet une grande variété de synthèses différentes, ce qui explique qu'il soit relativement utilisé pour stabiliser la double liaison P=C. Cependant la présence des *t*Bu en *ortho* du phosphore permet des réactions d'isomérisation semblables à celles des phosphinidènes. Gates a notamment décrit cette réaction sur des phosphaalcènes peu encombrés sur le carbone de la liaison P=C, catalysée par des acides de Lewis forts : AlCl₃ et GaCl₃ ou même un acide de Brønsted fort comme HOTf [158, 159] (SCHÉMA 2.38). Le mécanisme proposé passe par la coordination de l'acide sur le CH₂ qui génère un phosphénium qui s'insère ensuite dans la liaison C-H du *t*Bu. Dans le cas d'AlCl₃, la réaction est complète en 5 jours avec 5 mol% de catalyseur dans le dichlorométhane.

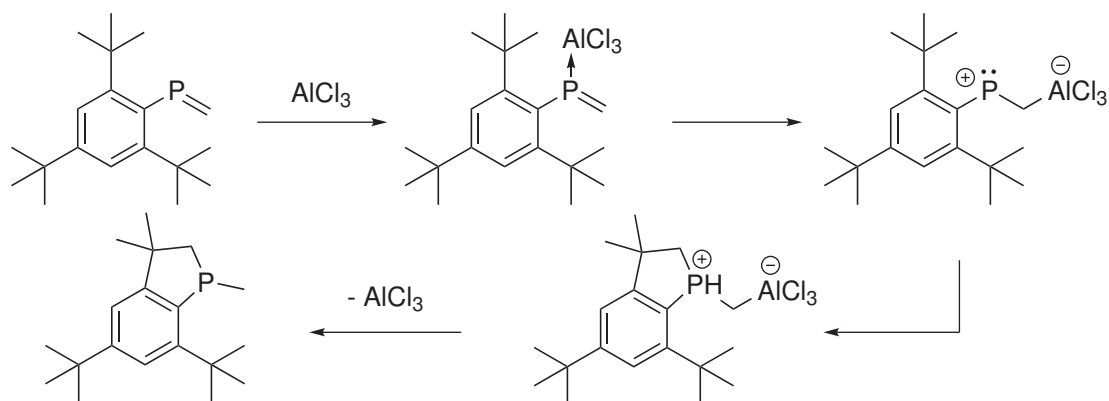


Schéma 2.38. Mécanisme de l'isomérisation du phosphaalcène Mes^{*}P=CH₂ catalysée par AlCl₃ (catalyse acide de Lewis) [158, 159]

Yoshifuji a décrit l'insertion d'un carbène Cl₂C : (obtenu en faisant réagir le *n*Bu–Li sur CCl₄) dans la liaison P=C d'un phosphaalcène particulier : Mes^{*}P=CPh₂. Alors que sur des phosphaalcènes moins encombrés sur le carbone il se forme un phosphirane, dans ce cas particulier le phosphore s'insère dans la liaison C–H du *t*Bu et le carbène se retrouve entre le phosphore et le carbone qui formaient la double liaison P=C [160]. Le mécanisme proposé dans la publication n'est pas clair et ne fait que supposer un intermédiaire diradicalaire (SCHÉMA 2.39).

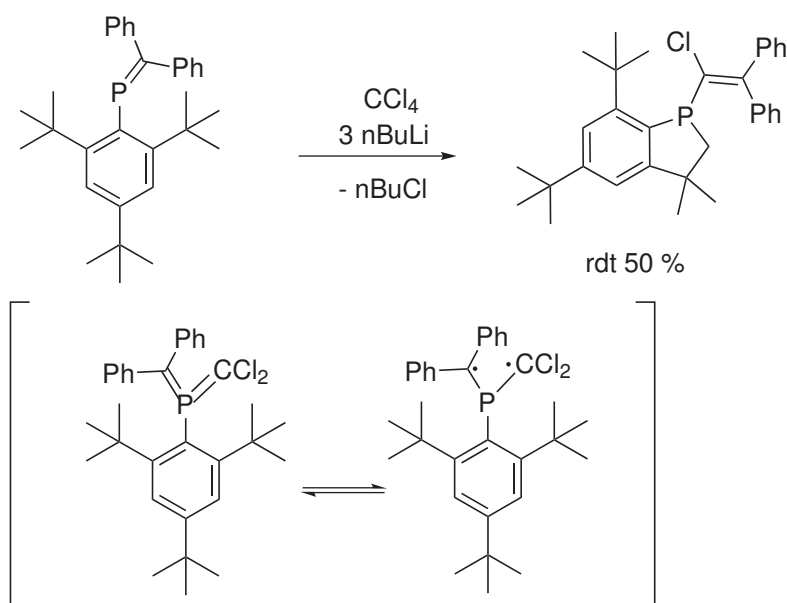


Schéma 2.39. Réaction du phosphaalcène Mes^{*}P=CPh₂ avec CCl₄ en présence de *n*BuLi : insertion d'un carbène dans la liaison P=C et insertion du phosphore dans une liaison C–H, avec structure de l'intermédiaire proposé par les auteurs [160]

2.4 Expériences avec un ligand monodentate

2.4.1 Synthèse du ligand

La présence de deux produits rendant délicate l'attribution des signaux en RMN et l'étude d'éventuelles espèces intermédiaires ainsi que les difficultés de cristallisation des produits (ils sont très solubles y compris dans l'éther de pétrole) ont conduit à la synthèse d'un ligand monophosphaalcène $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CHPh}$ **2.2b** afin de confirmer la nature de la transformation. La réaction de phospho-Wittig a de nouveau été mise en œuvre à partir de Mes^*PCl_2 et du benzaldéhyde, dans des conditions similaires à celles déjà employées auparavant. On notera cependant que dans ce cas, on peut utiliser un léger excès de benzaldéhyde par rapport à l'ylure (et donc la dichlorophosphine de départ) afin d'assurer un rendement maximal par rapport à ce dernier [102]. La formation du produit est aisément détectée par RMN ^{31}P où il sort en singulet à $\delta=260$ ppm. Le rendement isolé est de 80 % (SCHÉMA 2.40, voir B.2 page 190).

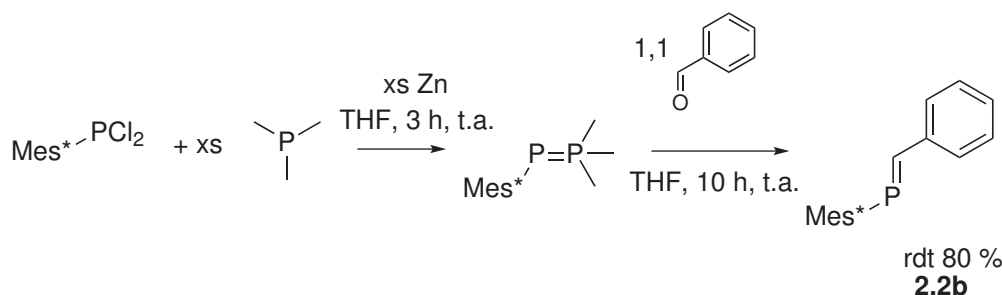
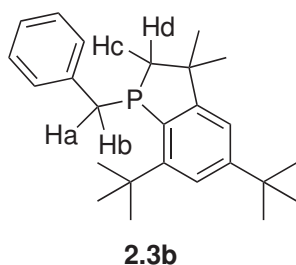


Schéma 2.40. Synthèse par la réaction de phospho-Wittig et structure du mono-phosphaalcène **2.2b**

2.4.2 Transformation du ligand

Ce phosphaalcène se comporte tout à fait comme son homologue bidentate en présence de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ou de $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$: on obtient dans des conditions similaires un seul produit dont le signal en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est un singulet à $\delta=-7,7$ ppm. Comme dans le cas du diphosphaalcène, une filtration sur gel de silice sous atmosphère inerte permet d'obtenir le produit propre qui a pu être caractérisé en RMN, confirmant ainsi que la transformation observée est une insertion du phosphore dans une liaison C–H des groupes t–Bu en *ortho* du phosphore avec migration de l'hydrogène sur le carbone benzylique. On forme ainsi un cycle à 5 chaînons où le phosphore comporte trois substituants différents (espèce **2.3b**). Il est donc chiral, ce qui explique la présence de deux diastéréoisomères dans le cas du diphosphaalcène. De plus, les deux groupements CH_2 en α du phosphore ne sont pas magnétiquement équivalents et on observe le couplage géminale. Chaque hydrogène sort alors comme un doublet de doublets (couplages $^2J_{\text{H-H}}$ et $^2J_{\text{P-H}}$) puisque les carbones en α des CH_2 sont quaternaires (SCHÉMA 2.41, voir B.2 page 190).



Ha : $\delta=2,48$ ppm, $^2J_{P-H}=6,9$ Hz, $^2J_{H-H}=15$ Hz
 Hb : $\delta=2,12$ ppm, $^2J_{P-H}=15,3$ Hz, $^2J_{H-H}=15,3$ Hz
 Hc : $\delta=3,56$ ppm, $^2J_{P-H}=10,2$ Hz, $^2J_{H-H}=14,4$ Hz
 Hd : $\delta=3,83$ ppm, $^2J_{P-H}=15,9$ Hz, $^2J_{H-H}=14,4$ Hz

Schéma 2.41. Déplacement chimique et constantes de couplage des CH₂ du benzophospholane **2.3b** : les hydrogènes des fragments méthylènes sont diastéréotopiques

2.4.3 Complexation de **2.3b** sur Pd^{II}

Le produit **2.3b** a été complexé sur du Pd^{II} par réaction avec un demi-équivalent de (COD)PdCl₂ au reflux du toluène pendant une nuit. On forme alors deux produits dans un rapport de 3 pour 2 dont les signaux en RMN ³¹P{¹H} sont des singulets à respectivement $\delta=29,5$ et $30,0$ ppm, qui n'ont pu être séparés (SCHÉMA 2.42, voir B.2 page 190).

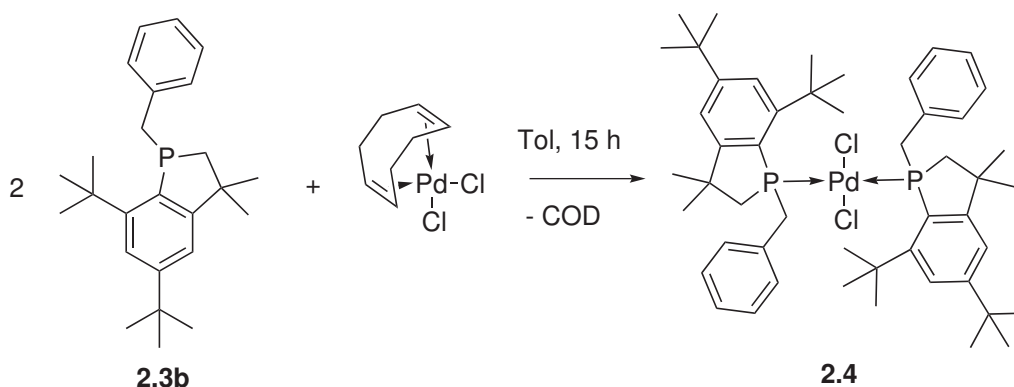


Schéma 2.42. Complexation du benzophospholane **2.3** sur Pd^{II} : formation de **2.4**

Des cristaux du produit majoritaire ont été obtenus par refroidissement d'une solution saturée dans l'éther de pétrole. Il s'agit d'un complexe où le palladium comporte deux ligands benzophospholanes en *trans* l'un de l'autre et deux ligands chlorures. Les deux ligands du complexe sont énantiomères, la structure présente une symétrie centrale sur l'atome de palladium. Il s'agit du composé *rac*. Cette structure confirme la réaction d'isomérisation (FIGURE 2.1, voir C.1 page 207).

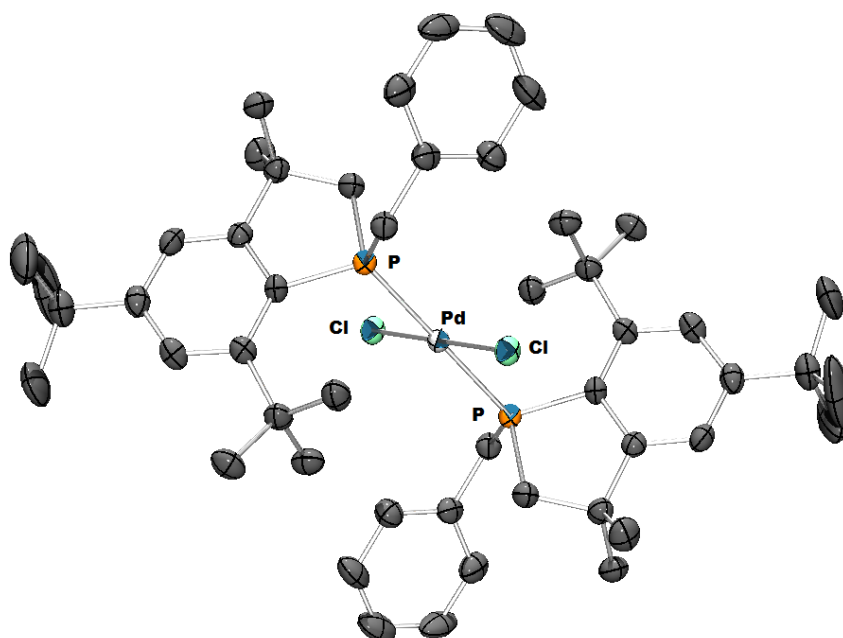


Figure 2.1. Structure cristallographique du complexe de palladium **2.4 méso** isolé : Pd–Cl=2,3109(1) Å, Pd–P=2,3345(1) Å, P–CH₂Ph=1,8621(1) Å, P–CH₂CMe₂=1,8327(1) Å, Cl–Pd–P=86,48° ; le palladium est plan

Bien qu'il n'ait pas pu être cristallisé, la similitude des données RMN de l'autre produit (déplacement chimique et motif similaire en RMN ³¹P) avec le premier indique qu'il s'agit du complexe *rac*.

2.4.4 Expériences stœchiométriques, observation d'un intermédiaire

Afin d'investiguer le mécanisme réactionnel de la transformation, des expériences stœchiométriques ont été menées : on a fait réagir le phosphaalcène **2.2b** avec un équivalent de Pt(PCy₃)₂ dans C₆D₆, dans un tube RMN étanche puis l'évolution a été surveillée par RMN. Un complexe intermédiaire comportant un hydruure a pu être observé. La géométrie particulière de ce complexe hydruure avec deux phosphores en *cis* et l'hydruure en *trans* du benzophospholane (espèce **2.5**) donne en RMN du ³¹P un motif très particulier qui a pu être observé. Le benzophospholane étant en *trans* de l'hydruure, on attend un couplage (c'est-à-dire un dédoublement du signal) auquel il faut ajouter une faible constante de

couplage due à l'autre phosphore et les satellites du couplage avec ^{195}Pt . En pratique, on observe un doublet à $\delta = -32,0$ ppm avec constante de couplage $^2J_{\text{P-P}} = 27,2$ Hz avec des satellites platines $^1J_{\text{Pt-P}} = 977$ Hz en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, et un couplage de plus est observé $^2J_{\text{P-H}} = 176$ Hz en RMN ^{31}P . Le phosphore de la phosphine lui couple avec l'hydrure et l'autre phosphore avec des constantes relativement faibles et avec le platine avec une constante élevée. On observe un doublet à $\delta = 51,7$ ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 27,2$ Hz) avec des satellites platine ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2952$ Hz) en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Le couplage entre l'hydrure et le phosphore de la phosphine n'est pas observé même en RMN ^{31}P . Le déplacement chimique de cette phosphine et sa constante de couplage avec le platine dans ce complexe sont très semblables à ceux qu'elle a dans le complexe $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$, ce qui permet l'attribution du signal. En RMN ^1H , l'hydrure sort sous la forme d'un doublet de doublets à $\delta = -5,56$ ppm avec une grande constante ($^2J_{\text{P-Htrans}} = 175$ Hz) correspondant au couplage en *trans* avec le benzophospholane et une petite ($^2J_{\text{P-Hcis}} = 23,7$ Hz) correspondant au couplage en *cis* avec la phosphine. La constante de couplage des satellites platines est de $^1J_{\text{Pt-H}} = 1700$ Hz (SCHÉMA 2.46, SCHÉMA 2.43, SCHÉMA 2.44, SCHÉMA 2.45). L'observation de ce complexe en RMN montre qu'il s'agit très certainement d'un intermédiaire réactionnel de la réaction d'isomérisation catalytique. La structure de cette espèce et surtout la structure particulière de ses spectres RMN (nombreux couplages) font que cette espèce est particulièrement apte à être observée.

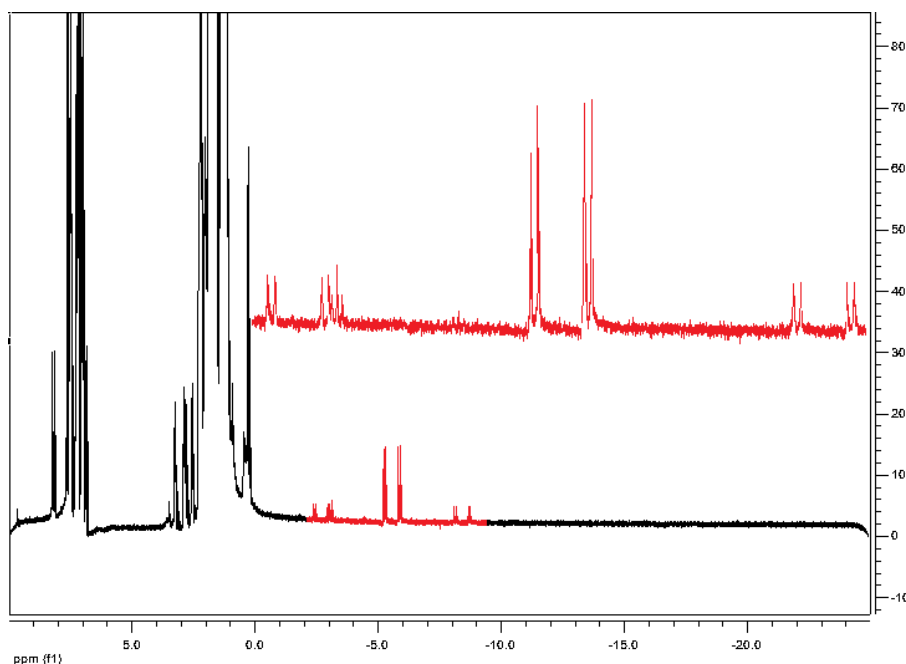


Schéma 2.43. Spectre RMN ^1H du brut de réaction et zoom sur l'hydrure de **2.5**

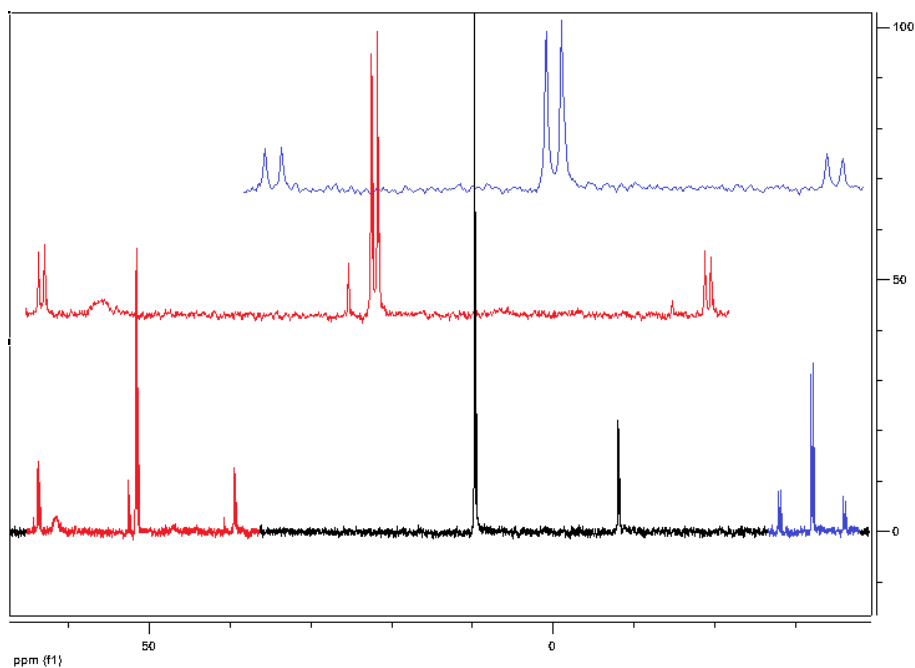


Schéma 2.44. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du brut de réaction et zoom sur les phosphores de l'intermédiaire hydure **2.5**; on remarque la présence du produit final à $\delta = -7$ ppm

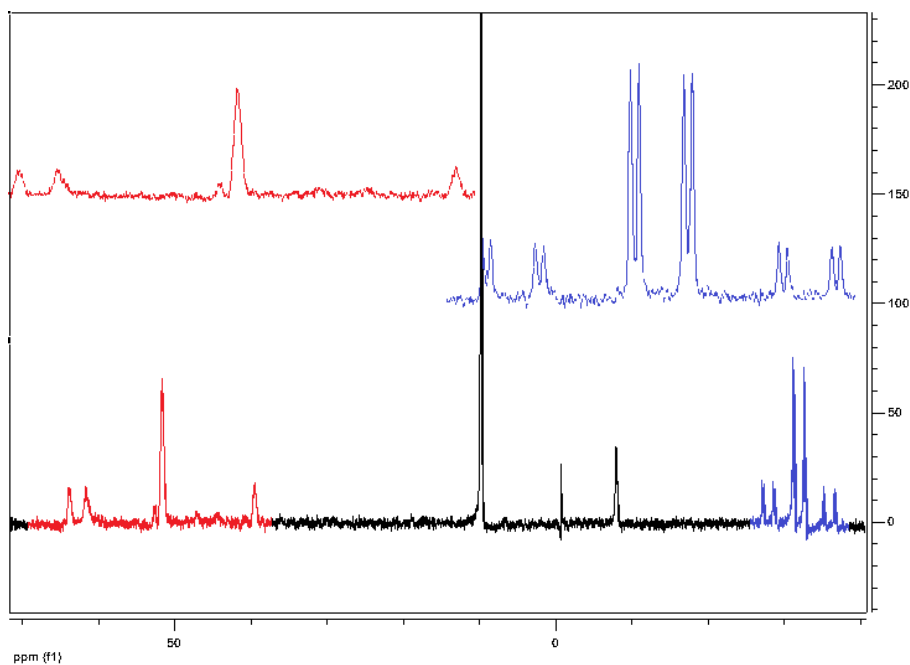


Schéma 2.45. Spectre RMN ^{31}P du brut de réaction et zoom sur les phosphores de l'intermédiaire hydure **2.5**

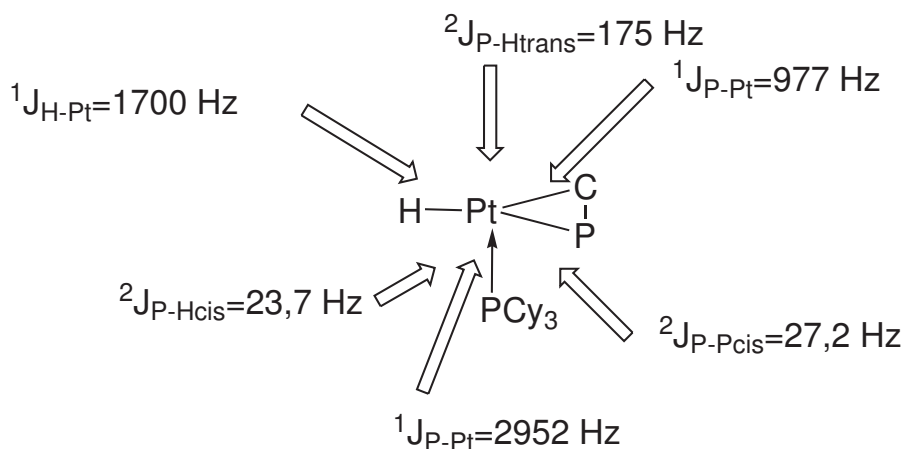


Schéma 2.46. Schéma de la structure de l'intermédiaire observé d'après les observations RMN

2.5 Calculs des mécanismes réactionnels

Bien que l'isomérisation de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CH}_2$ en benzophospholane soit déjà décrite [158, 159] (voir 2.3.3 page 56), le mécanisme fait intervenir un acide de Lewis comme catalyseur et n'est pas applicable : Pt^0 et Ni^0 sont très riches en électrons et ne peuvent en aucun cas être considérés comme des acides de Lewis. Le mécanisme de la transformation était donc à déterminer. Les détails de calculs sont reportés au D.1 page 251.

2.5.1 Mécanisme au nickel

Le mécanisme de l'isomérisation catalysée au nickel du ligand monodentate a été calculé au laboratoire en collaboration avec le Pr Pascal LE FLOCH [161]. L'espèce active considérée est un atome de nickel (SCHÉMA 2.47). Les énergies utilisées pour positionner les espèces sur les schémas énergétiques sont les énergies ZPE (Zéro Point Energy) et ce sont ces valeurs qui seront commentées, bien que les valeurs de G soient également reportées sur les schémas. Cependant, le cycle ne mettant en jeu que des espèces monomoléculaires et sans grand changement structurel, les effets thermiques et l'entropie sont peu affectés et ne modifient en rien les conclusions. Les valeurs des rayons de van der Waals utilisés proviennent du site internet de la base cristallographique de Cambridge [162], les longueurs de liaison moyennes proviennent de [163] ou [164] et les valeurs spécifiques aux complexes de Ni^0 sur $\text{P}=\text{C}$ de [51].

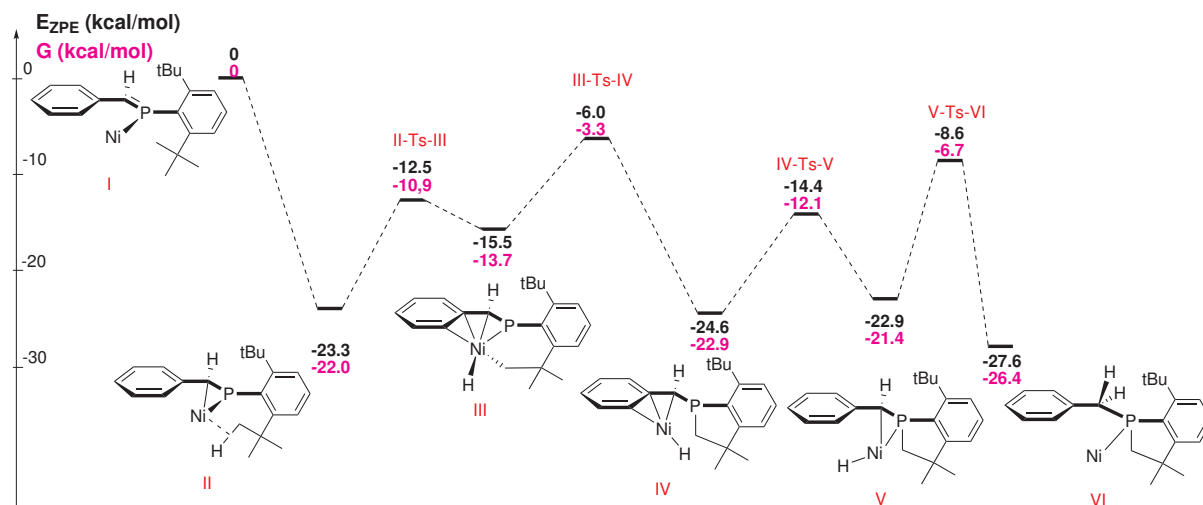


Schéma 2.47. Vue d'ensemble du mécanisme calculé de l'isomérisation catalysée par Ni(COD)₂

2.5.1.1 Première étape : changement de coordination

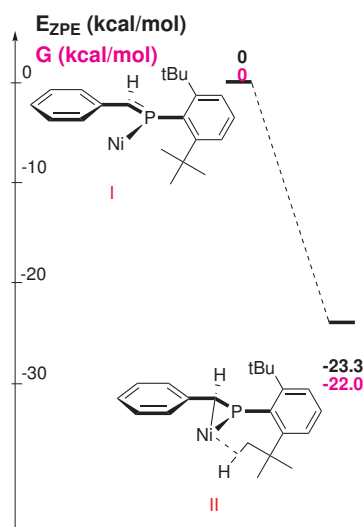


Schéma 2.48. Première étape : changement de coordination

La première étape correspond à un passage de la coordination η^1 du nickel sur la paire libre du phosphore (espèce I_{Ni}) à la coordination η^2 du nickel sur la liaison double P=C (espèce II_{Ni}, SCHÉMA 2.48). Ce changement de coordination est très favorable, comme en témoigne l'énergie beaucoup plus faible de II_{Ni} par rapport à I_{Ni}. La distance entre le phosphore et le carbone est de 1,797 Å (longueur de liaison moyenne des phosphaalènes : 1,67 Å, longueur de liaison P–C simple : 1,85 Å, longueur de la liaison P=C coordonnée en η^2 par Ni⁰ : 1,832 Å) et les distances entre le nickel et respectivement le carbone et le phosphore sont de 1,908 Å (somme des rayons de van der Waals : 3,3 Å, longueur de

la liaison $\text{Ni}-\text{CR}_2=\text{PR}'$ en η^2 : 1,987 Å) et de 2,156 Å (somme des rayons de van der Waals : 3,43 Å, longueur de la liaison $\text{Ni}-\text{P}(\text{R}')=\text{CR}_2$ en η^2 : 2,177 Å). La longueur de la liaison double $\text{P}=\text{C}$ est supérieure à celle des phosphaalcènes libre et cohérente avec la longueur du complexe η^2 de référence ; cela montre l'affaiblissement de la liaison $\text{P}=\text{C}$ par la coordination (moins d'électrons dans l'orbital π et présence d'électrons dans la π^*). Les distances $\text{Ni}-\text{P}$ et $\text{Ni}-\text{C}$ beaucoup plus courtes que la somme des rayons de van der Waals mais plus longues que les liaisons σ correspondantes sont caractéristiques d'une coordination en η^2 de la double liaison par le nickel. La cohérence des longueurs de liaison calculées avec les données expérimentales d'un complexe similaire de Ni^0 (notamment $\text{Ni}-\text{C}$ dont l'écart est de 0,08 Å, $\text{Ni}-\text{P}$ écart de 0,02 Å et $\text{P}=\text{C}$ écart de 0,04 Å) assurent de la fiabilité des calculs [51]. Dans cette espèce, le nickel coordonne également une liaison $\text{C}-\text{H}$ d'un des *t*Bu en *ortho*, ce qui l'affaiblie en donnant une partie des électrons σ au métal. La distance $\text{C}-\text{H}$ est allongée jusqu'à 1,138 Å (liaison simple $\text{C}-\text{H}$: 1,09 Å) et les distances entre le nickel et respectivement le carbone et l'hydrogène sont de 2,155 Å (somme des rayons de Van der Waals : 3,3 Å, longueur de liaison moyenne $\text{Ni}-\text{CH}_2\text{R}$: 1,96 Å) et 1,72 Å (somme des rayons de Van der Waals : 2,72 Å), c'est à dire significativement plus courtes que les rayons de Van der Waals mais plus longues qu'une liaison σ . L'espèce formée passe alors à 14 électrons ce qui entraîne une stabilisation de 23,3 kcal/mol par rapport à l'espèce à 12 électrons de départ (FIGURE 2.2).

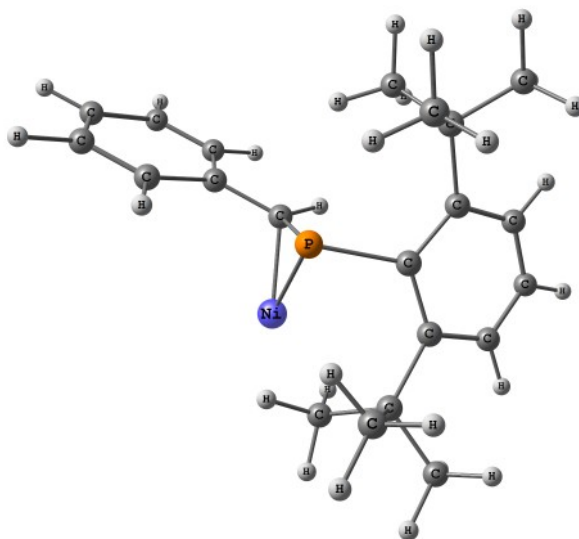


Figure 2.2. Structure du complexe η^2 à 14 électrons : $\text{P}=\text{C}=1,797$ Å, $\text{Ni}-\text{C}=1,908$ Å, $\text{Ni}-\text{P}=2,156$ Å

2.5.1.2 Deuxième étape : addition oxydante

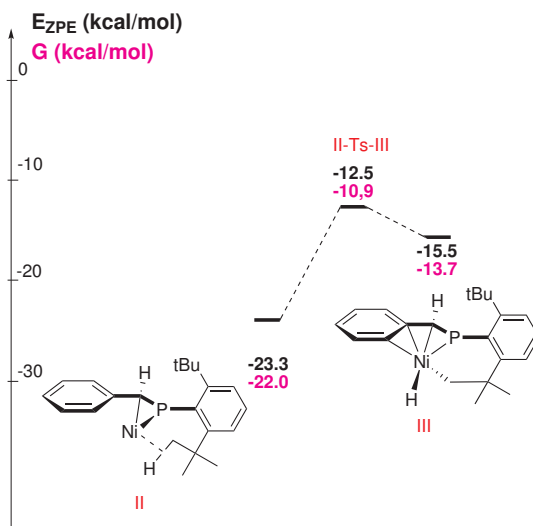


Schéma 2.49. Deuxième étape : addition oxydante

La seconde étape correspond à l'addition oxydante du nickel dans la liaison C–H préalablement coordonnée (SCHÉMA 2.49). Le nickel passe alors à l'état Ni^{II} à 16 électrons en coordonnant l'hydrure, le carbone du *t*Bu, la double liaison P=C en η^2 et une liaison double C=C du groupement phényle en η^2 . Une fois de plus, la coordination de la liaison double P=C l'allonge par donation des électrons de l'orbitale π au nickel. Sa longueur est de 1,743 Å c'est-à-dire nettement plus longue que la liaison double d'un phosphaalcène non coordonné (1,67 Å) mais tout de même plus courte que la liaison simple P–C d'une phosphine (1,85 Å). On remarque que la liaison est plus courte que dans l'espèce Ni^0 de référence (1,832 Å), traduisant une donation moindre au nickel et surtout une rétrodonation moindre puisque le Ni^{II} est moins riche. Les longueurs de liaison entre le nickel et respectivement le carbone et le phosphore sont de 2,032 Å et de 2,295 Å. Elles sont nettement plus longues que dans l'espèce précédente (respectivement 1,908 Å et 2,156 Å) ce qui confirme la moindre liaison entre la double P=C et le nickel. L'influence de la coordination par le nickel de la double liaison du groupe phényle sur la longueur de cette dernière est nettement plus modeste : elle passe de 1,409 Å à 1,420 Å entre l'espèce Ni^0 précédente et l'espèce Ni^{II} . La faiblesse de l'interaction est confirmée par les longueurs de liaison entre le nickel et les carbones : 2,181 Å (C_{ipso}) et 2,391 Å (C_{ortho}) à comparer avec les 1,92 Å d'une liaison $\sigma_{\text{Ni-Car}}$. La liaison entre le nickel et le carbone du *t*Bu est courte avec 1,899 Å (longueur de liaison moyenne Ni–CH₂R : 1,96 Å) et la liaison entre le nickel et l'hydrure mesure 1,485 Å. La formation de cette espèce correspond à une déstabilisation de l'étape de 7,8 kcal/mol avec une énergie d'activation tout-à-fait raisonnable de 10,8 kcal/mol (FIGURE 2.3).

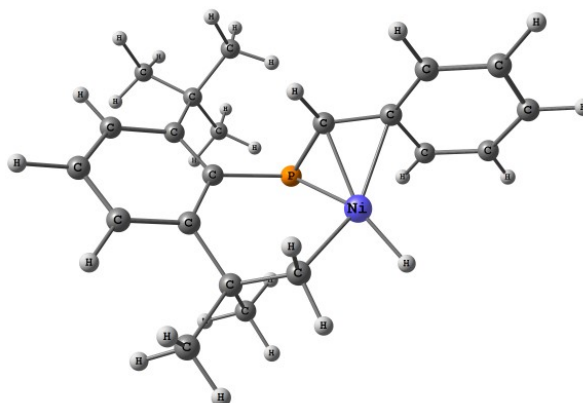


Figure 2.3. Structure du complexe à 16 électrons formé après addition oxydante du nickel dans la liaison C-H : P=C=1,743 Å, Ni-C(=P)=2,032 Å, Ni-P=2,295 Å

L'état de transition II-Ts-III_{Ni} correspond à l'addition oxydante du métal dans la liaison C-H, avec l'éloignement de l'hydrogène du carbone. Sa structure est donnée sur la FIGURE 2.4.

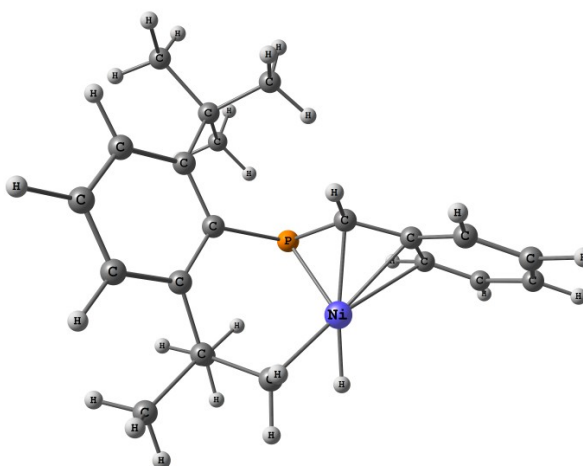
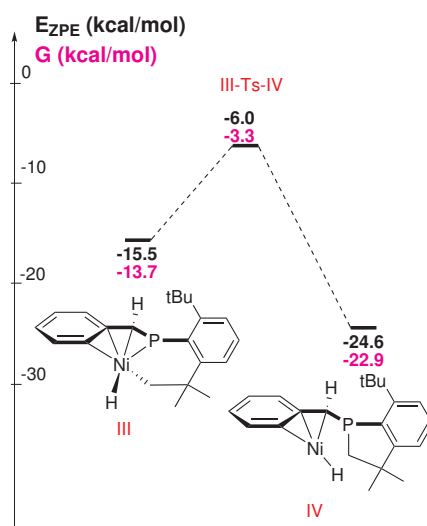


Figure 2.4. Structure de $\text{II-Ts-III}_{\text{Ni}}$, la distance entre l'hydrure et le carbone dont il est arraché est de 1,64 Å, la distance entre en carbone du méthyl et le nickel est de 1,91 Å, la distance entre l'hydrure et le nickel est de 1,48 Å

2.5.1.3 Troisième étape : cyclisation

**Schéma 2.50.** Troisième étape : cyclisation

La troisième étape correspond à la formation du cycle à 5 chaînons par élimination du carbone du *t*Bu et du phosphore (espèce IV_{Ni}, SCHÉMA 2.50). Le nickel comporte alors un ligand hydruire et coordonne le carbone benzylique et une double liaison du groupe phényle en η^3 . Les longueurs de liaison entre le nickel et respectivement C_{ortho}, C_{ipso} et C_{benzylique} sont : 2,209 Å, 2,047 Å et 1,899 Å (les longueurs de liaison Ni–C_{allylique} sont en moyenne à 2,00 Å). Le nickel est coordonné préférentiellement au carbone benzylique (les deux autres participant au cycle aromatique, leurs électrons sont moins disponibles). La liaison Ni–H mesure 1,490 Å. La formation du cycle entraîne une stabilisation de 9,1 kcal/mol avec une énergie d'activation de 9,5 kcal/mol (FIGURE 2.5).

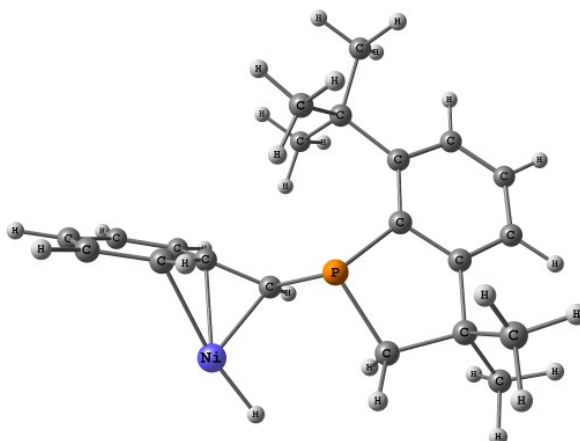


Figure 2.5. Structure du complexe IV_{Ni} après formation du cycle : $Ni-C_{ortho}=2,209 \text{ \AA}$, $Ni-C_{ipso}=2,047 \text{ \AA}$, $Ni-C_{benzylique}=1,899 \text{ \AA}$

L'état de transition $III-Ts-IV_{Ni}$ correspond bien au rapprochement du carbone et du phosphore pour créer la liaison $P-C$. Sa structure est donnée sur la FIGURE 2.6.

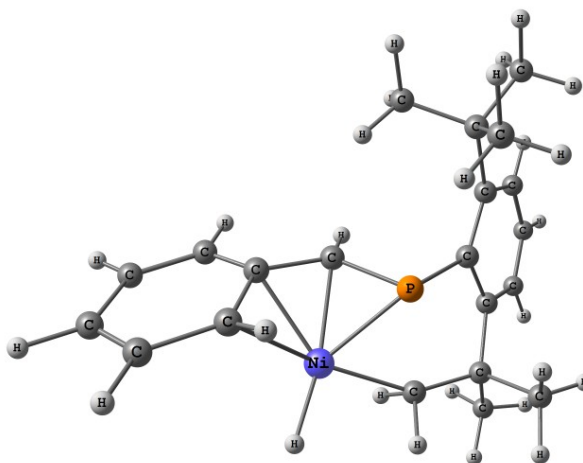


Figure 2.6. Structure de $III-Ts-IV_{Ni}$, la longueur de la liaison $Ni-H$ est de $1,50 \text{ \AA}$, la longueur de la liaison $P-Ni$ est de $2,28 \text{ \AA}$, la liaison $Ni-CH_2$ est de $2,02 \text{ \AA}$ et la distance $P-CH_2$ est de $2,39 \text{ \AA}$

2.5.1.4 Quatrième étape : isomérisation du complexe

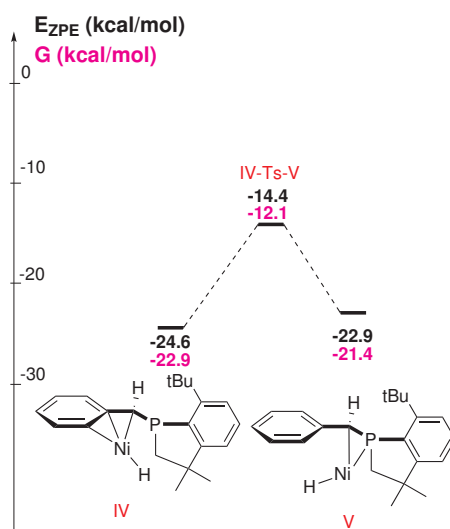
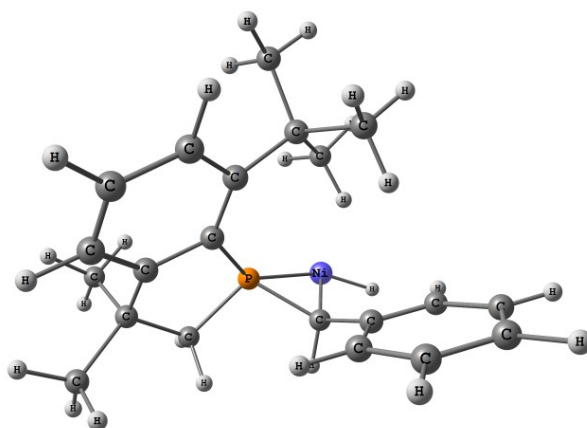


Schéma 2.51. Quatrième étape : isomérisation du complexe

La quatrième étape consiste en l'isomérisation du complexe de Ni^{II} : le nickel coordonne le phosphore (comme une phosphine) à la place de la double liaison du groupe phényle (espèce V_{Ni} , SCHÉMA 2.51). La liaison $\text{Ni}-\text{P}$ mesure alors 2,227 Å, c'est-à-dire conforme à une liaison $\text{Ni}-\text{PR}_3$ (2,20 Å), la liaison $\text{Ni}-\text{C}$ mesure 1,866 Å, c'est-à-dire plus courte qu'une liaison $\text{Ni}-\text{CHR}_2$ (1,93 Å) ce qui est probablement dû à la possibilité de rétrodonation dans la liaison $\text{C}-\text{H}$ qui est un peu plus longue que les autres liaisons $\text{C}-\text{H}$ 1,100 Å pour 1,93 Å. La liaison $\text{Ni}-\text{H}$ mesure 1,501 Å. Cette isomérisation conduit à une légère déstabilisation du complexe (1,7 kcal/mol) et se produit avec une énergie d'activation de 10,2 kcal/mol (FIGURE 2.7).

Figure 2.7. Structure du complexe après isomérisation : $\text{Ni}-\text{P}=2,227$ Å, $\text{Ni}-\text{C}=1,866$ Å

L'état de transition IV–Ts–V_{Ni} correspond à la rotation de l'hydrogène autour du nickel, qui se déplace le long de la chaîne carbonée. Sa structure est donnée sur la FIGURE 2.8.

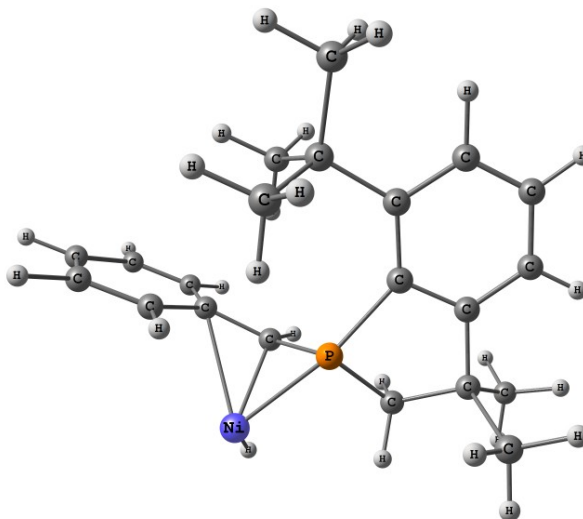


Figure 2.8. Structure de IV–Ts–V_{Ni}, la longueur de la liaison Ni–H est de 1,48 Å,

2.5.1.5 Cinquième étape : élimination réductrice

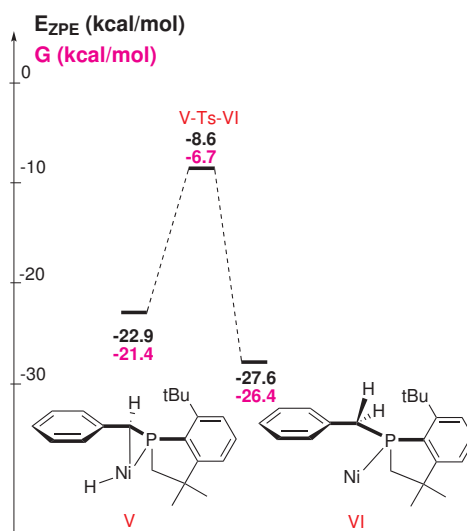


Schéma 2.52. Cinquième étape : élimination réductrice

L'étape finale du cycle consiste en l'élimination réductrice de la liaison C–H sur la carbone benzylique (espèce VI_{Ni}, SCHÉMA 2.52). Cela permet de récupérer le nickel coordonné en η^1 sur le phosphore. La liaison Ni–P mesure 2,02 Å, ce qui est significativement plus court que les liaisons Ni–PMe₂Ph qui mesurent 2,23 Å, traduisant le fait

que le métal est très insaturé. Cette étape conduit à l'espèce la plus stable du cycle bien que ce soit un complexe à 12 électrons, ce qui montre que la réaction d'isomérisation est globalement très favorable. La stabilisation correspond à 4,3 kcal/mol par rapport à l'espèce précédente et 27,6 kcal/mol par rapport à l'espèce de départ. Cette étape se fait avec une énergie d'activation de 14,3 kcal/mol (FIGURE 2.9).

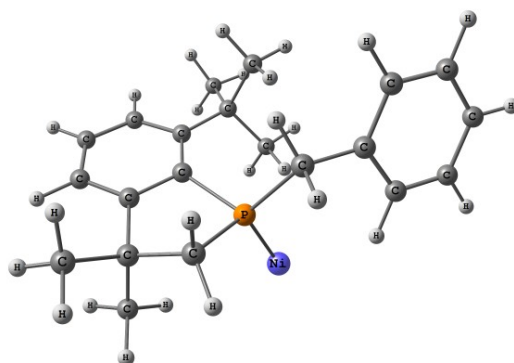


Figure 2.9. Structure du complexe final : Ni–P=2,02 Å

L'état de transition V–Ts–VI_{Ni} correspond à l'élimination réductrice du carbone et de l'hydrogène. La grande distance que parcourt l'hydrogène explique la forte énergie d'activation nécessaire pour passer par cet intermédiaire (c'est l'étape qui en nécessite le plus). Sa structure est donnée sur la FIGURE 2.10.

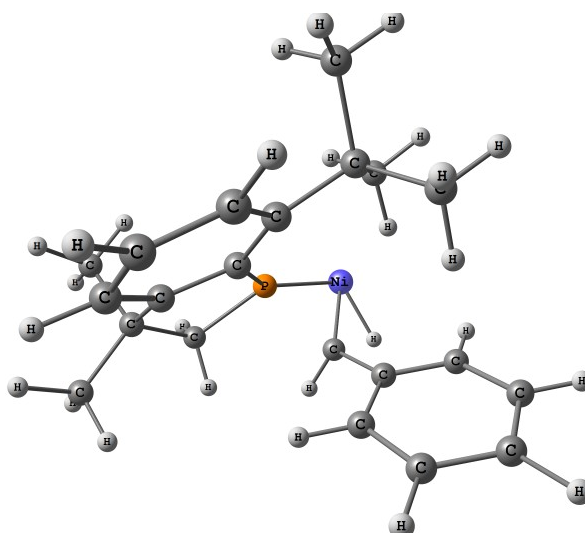


Figure 2.10. Structure de V–Ts–VI_{Ni}, la distance entre le carbone benzylique et l'hydrure est de 1,49 Å, la distance P–Ni est de 2,13 Å et la distance Ni–C_{benzylique} est de 1,86 Å

2.5.1.6 Commentaires sur ce mécanisme

Les énergies d'activation mises en jeu dans ce mécanisme sont tout à fait compatibles avec les conditions opératoires : l'étape la plus difficile demande 14,3 kcal/mol, et les espèces mises en jeu sont toutes moins stables que le produit final. Les énergies des produits de départ et d'arrivée nus ont aussi été calculés : le benzophospholane est plus stable que le phosphaalcène de 33,5 kcal/mol. Le fait que la différence entre le complexe de départ et celui d'arrivée soit un peu plus faible que celle entre les deux ligands libres montre que le phosphaalcène est un meilleur ligand pour un Ni^0 , ce qui explique qu'à la fin du cycle, le métal repasse sur un phosphaalcène pour continuer la réaction. Cependant on peut douter que le métal accepte de se retrouver avec un seul ligand. Il est possible qu'un ligand COD ou même une phosphine (après les premiers tours) aide à stabiliser ces états fortement déficitaires et se décroche pour faire la transformation.

2.5.2 Détails du mécanisme au platine

Le mécanisme de la transformation catalysée au platine a également été calculé en collaboration avec le Pr. Pascal LE FLOCH [161]. Dans ce cas, l'espèce active considérée est un atome de platine comportant un ligand phosphine (modélisé ici par la triméthylphosphine). En effet, on n'observe pas de dépôt de métal ce qui laisse penser qu'un atome de platine isolé comme espèce active est fortement improbable (SCHÉMA 2.53). Comme PCy_3 est un ligand très encombrant, une des deux phosphine du complexe de platine de départ doit se décoordonner pour former l'espèce active. Comme dans le cas du nickel, les énergies utilisées pour positionner les espèces sur les schémas sont les énergies ZPE ; ce sont aussi celles qui sont commentées. Comme dans le cas du nickel, la transformation étant toujours intramoléculaire, les effets entropiques sont faibles et ne modifient pas les conclusions. Les valeurs de G sont également reportées sur les schémas. Les longueurs de liaison moyennes proviennent de [163] et de [164], les rayons de van der Waals du site internet de la base cristallographique de Cambridge [162] et les longueurs de références de [52] pour le complexe η^2 et de [105] pour le complexe η^1 . Le zéro d'énergie consiste en un complexe où le fragment platine coordonne le phosphore en η^1 . Le complexe de départ est linéaire à 14 électrons. La liaison $\text{Pt}-\text{P}(\text{Mes}^*)$ mesure 2,22 Å ce qui est tout à fait conforme à la valeur de référence (2,22 Å). La liaison $\text{P}=\text{C}$ mesure 1,684 Å ce qui est équivalent à la longueur de la liaison $\text{P}=\text{C}$ non coordonnée (1,689 Å) (FIGURE 2.11).

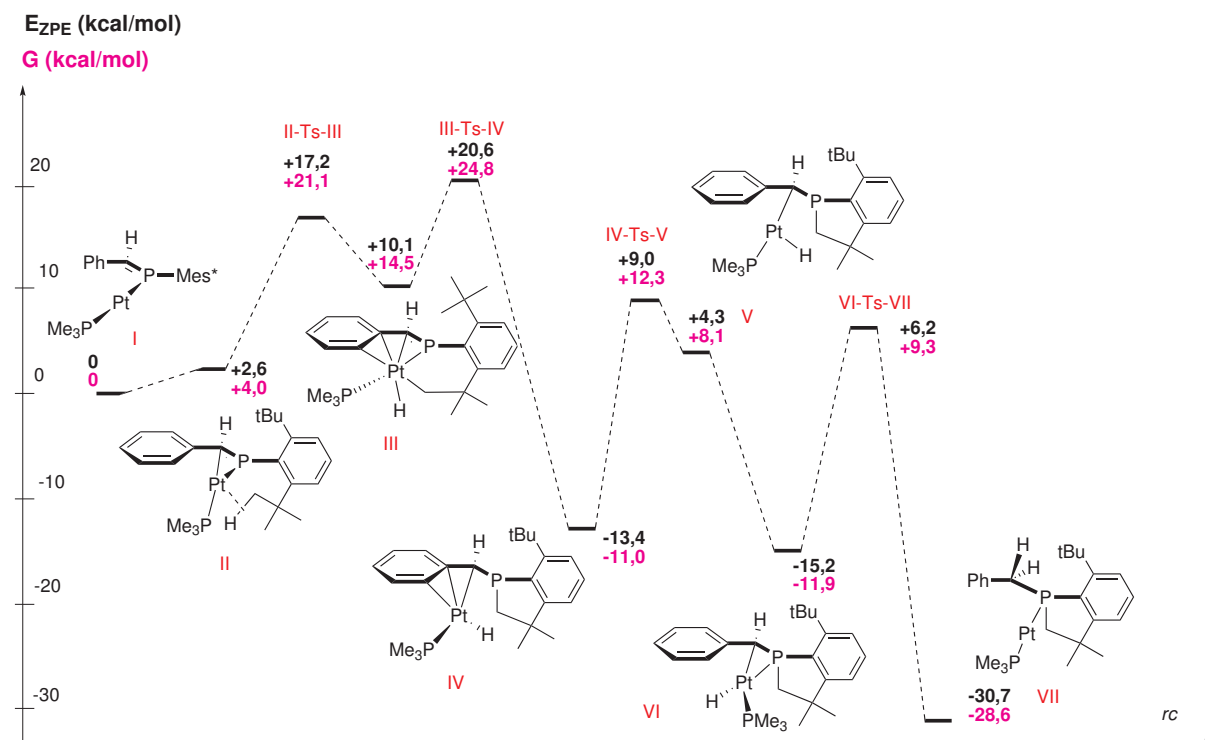


Schéma 2.53. Vue d'ensemble du mécanisme au platine calculé

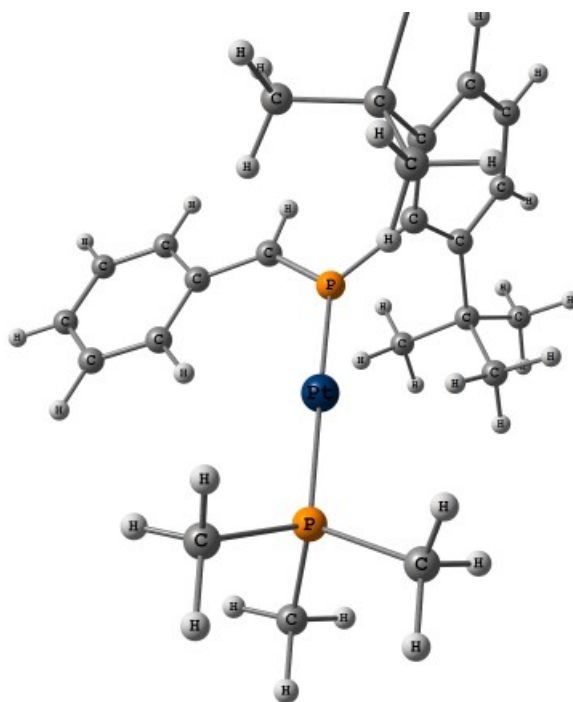


Figure 2.11. Structure du complexe η^1 de départ I_{Pt} : $Pt-P(Mes^*)=2,22 \text{ \AA}$, $P=C=1,684 \text{ \AA}$

2.5.2.1 Première étape : changement de coordination

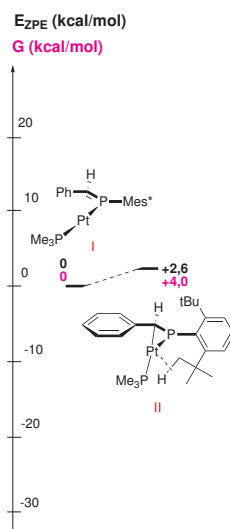


Schéma 2.54. Première étape : changement de coordination

La première étape correspond à une modification de la coordination du fragment platine. Il passe ainsi en coordination η^2 sur la liaison double $\text{P}=\text{C}$ (espèce II_{Pt}) qui s'en trouve ainsi allongée : elle passe à 1,797 Å, ce qui reste plus court qu'une liaison simple (longueur de liaison moyenne des phosphaaalcènes : 1,67 Å, longueur de liaison $\text{P}-\text{C}$ simple : 1,85 Å, longueur de la liaison $\text{P}=\text{C}$ coordonnée en η^2 par Pt^0 : 1,814 Å) (SCHÉMA 2.54). Les longueurs de liaison $\text{Pt}-\text{P}=\text{C}$ et $\text{Pt}-\text{C}=\text{P}$ sont respectivement de 2,384 Å (somme de rayons de Van Der Waals : 3,52 Å, longueur de liaison moyenne $\text{Pt}-\text{P}$ simple : 2,29 Å, longueur de liaison $\text{Pt}-\text{P}=\text{C}$ en η^2 sur un phosphaaalcène : 2,356 Å) et de 2,090 Å (somme de rayons de Van Der Waals : 3,42 Å, longueur de liaison moyenne $\text{Pt}-\text{CHR}_2$ simple : 2,113 Å, longueur de liaison $\text{Pt}-\text{C}=\text{P}$ en η^2 sur un phosphaaalcène : 2,141 Å). Le platine coordonne également une liaison $\text{C}-\text{H}$ d'un des $t\text{Bu}$ en *ortho* du phosphore, qui rallonge elle aussi : la longueur de la liaison $\text{C}-\text{H}$ est de 1,108 Å par rapport aux autres liaisons équivalentes non coordonnées : 1,094 Å. La distance $\text{Pt}-\text{C}$ est de 3,120 Å (somme des rayons de Van Der Waals : 3,42 Å, longueur moyenne de liaison $\text{Pt}-\text{CH}_2\text{R}$: 2,062 Å) et la distance $\text{Pt}-\text{H}$ est de 2,219 Å (somme des rayons de Van Der Waals : 2,81 Å, longueur moyenne de liaison $\text{Pt}-\text{H}$: 1,610 Å) ce qui montre une interaction faible mais existante. Le complexe formé est alors à 16 électrons. Ce changement de coordination se traduit par une légère déstabilisation par rapport au complexe de départ de 2,6 kcal/mol (FIGURE 2.12). Le fait que le fragment platine encombré favorise la coordination en η^1 de quelques kcal/mol est tout à fait cohérent avec les résultats de van Koten [52].

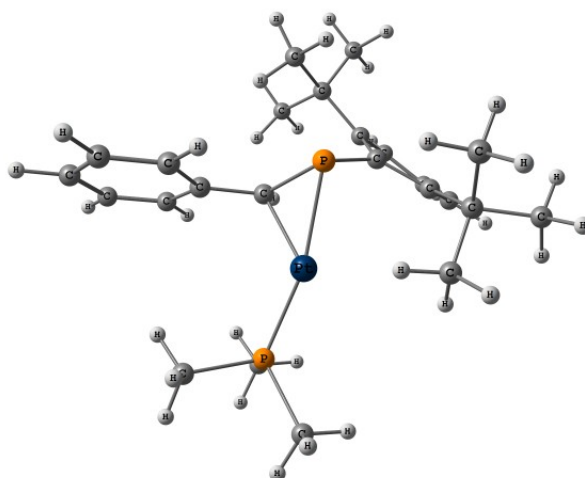


Figure 2.12. Structure du complexe η^2 : Pt–P(Mes^{*})=2,384 Å, Pt–C=2,090 Å, P=C=1,814 Å

2.5.2.2 Deuxième étape : addition oxydante

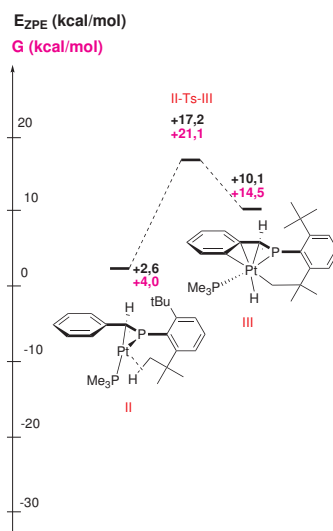


Schéma 2.55. Deuxième étape : addition oxydante

La deuxième étape correspond à l'addition oxydante du fragment platine dans la liaison C–H coordonnée du *t*Bu (espèce III_{Pt}). Le platine passe alors au degré d'oxydation Pt^{II} à 16 électrons et comporte un ligand phosphine, un hydruure et un ligand κ^2 alkyle (*t*Bu) et η^2 (la liaison P=C) (SCHÉMA 2.55). La longueur de la liaison Pt–C_{*t*Bu} est de 2,132 Å, ce qui est un peu plus long que la moyenne des liaisons Pt–CH₂R qui est à 2,062 Å. L'interaction entre le platine et la double liaison du phosphaalcène est plus faible que dans l'espèce précédente, notamment parce que le centre métallique comporte beaucoup plus de ligands susceptibles de lui fournir des électrons. De plus, le fragment

platine étant moins riche (degré d'oxydation Pt^{II} au lieu de Pt^0), la rétrodonation du métal dans l'orbitale π^* de la liaison $\text{P}=\text{C}$ est beaucoup moins marquée. La longueur de la liaison $\text{P}=\text{C}$ passe de 1,797 Å à 1,774 Å. Les distances entre Pt et respectivement $\text{P}_{\text{phosphaalcène}}$, $\text{C}_{\text{benzylique}}$ sont de 2,402 Å (somme de rayons de Van Der Waals : 3,52 Å, longueur de liaison moyenne $\text{Pt}-\text{P}$ simple : 2,29 Å, longueur de liaison $\text{Pt}-\text{P}=\text{C}$ en η^2 sur un phosphaalcène : 2,356 Å) et de 2,219 Å (somme de rayons de Van Der Waals : 3,42 Å, longueur de liaison moyenne $\text{Pt}-\text{CHR}_2$ simple : 2,113 Å, longueur de liaison $\text{Pt}-\text{C}=\text{P}$ en η^2 sur un phosphaalcène : 2,141 Å) confirmant là aussi une liaison moins forte avec le métal. La liaison $\text{Pt}-\text{H}$ est à 1,587 Å, soit plus courte que la longueur moyenne correspondante : 1,610 Å. La formation de cette espèce correspond à une déstabilisation de 7,5 kcal/mol par rapport à l'espèce précédente et l'énergie d'activation est de 14,6 kcal/mol (FIGURE 2.13).

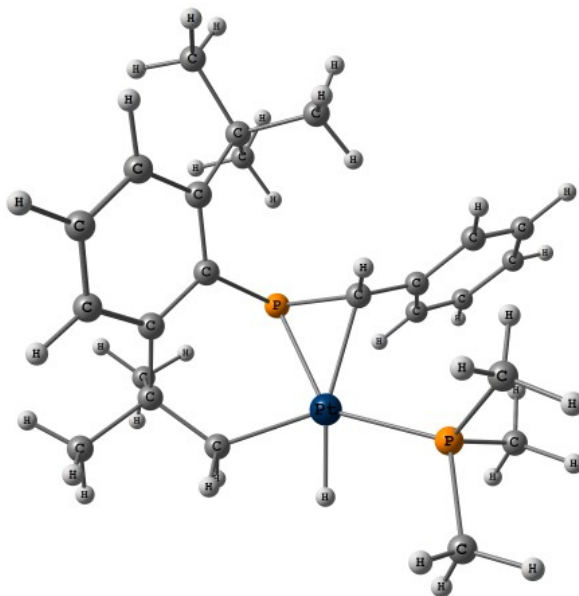


Figure 2.13. Structure du complexe après addition oxydante : $\text{Pt}-\text{C}_{\text{tBu}}=2,132$ Å, $\text{Pt}-\text{P}(\text{Mes}^*)=2,402$ Å, $\text{Pt}-\text{C}_{\text{benzylique}}=2,219$ Å, $\text{P}=\text{C}=1,774$ Å, $\text{Pt}-\text{H}=1,587$ Å

L'état de transition $\text{II}-\text{Ts}-\text{III}_{\text{Pt}}$ correspond à l'addition oxydante de la liaison $\text{C}-\text{H}$ du tBu. Sa structure est donnée sur la FIGURE 2.14.

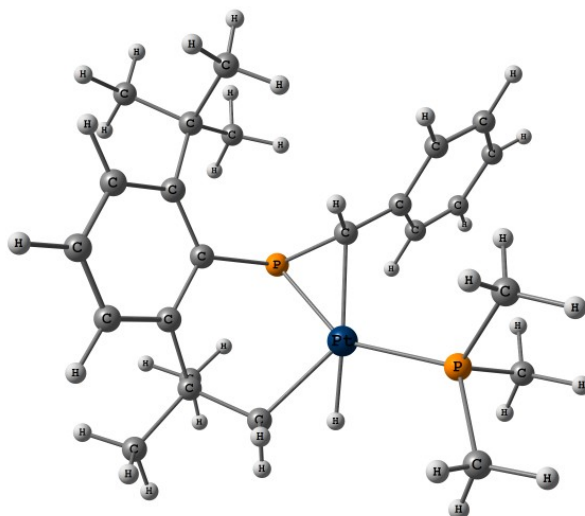


Figure 2.14. Structure de II-Ts-III_{Pt}, la liaison Ni-H mesure 1,55 Å, la liaison Ni-CH₂ mesure 2,21 Å

2.5.2.3 Troisième étape : cyclisation

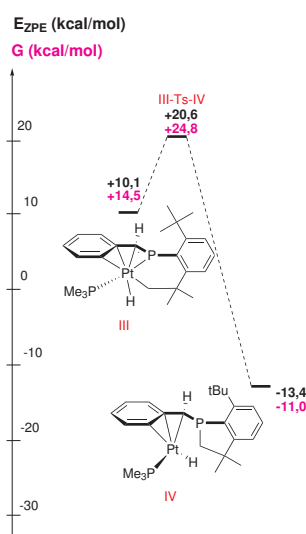


Schéma 2.56. Troisième étape : cyclisation

La troisième étape correspond à la formation du cycle à 5 chaînons par élimination du phosphore et du *t*Bu (espèce IV_{Pt}, SCHÉMA 2.56). Le platine se coordonne alors en η^3 sur le fragment benzylique et comporte toujours un ligand hydruure et la phosphine. La longueur de la liaison Pt-H est de 1,573 Å, et les longueurs entre Pt et respectivement C_{benzylique}, C_{ipso} et C_{ortho} sont : 2,128 Å (pour 2,194 Å pour les carbones du bout d'un Pt-allyle en η^3), 2,247 Å (pour 2,170 Å pour le carbone central d'un Pt-allyle en η^3) et

2,424 Å. Les longueurs de liaison montrent que le carbone benzylique est plus impliqué dans la stabilisation du métal, ce qui peut s'expliquer par le fait que les deux autres sont dans un cycle aromatique, leur électrons sont donc moins disponibles. Le complexe reste au degré d'oxydation Pt^{II} et à 16 électrons. La formation de cette espèce se traduit par une forte stabilisation de 23,5 kcal/mol par rapport à l'espèce précédente avec une énergie d'activation raisonnable de 10,3 kcal/mol (FIGURE 2.15).

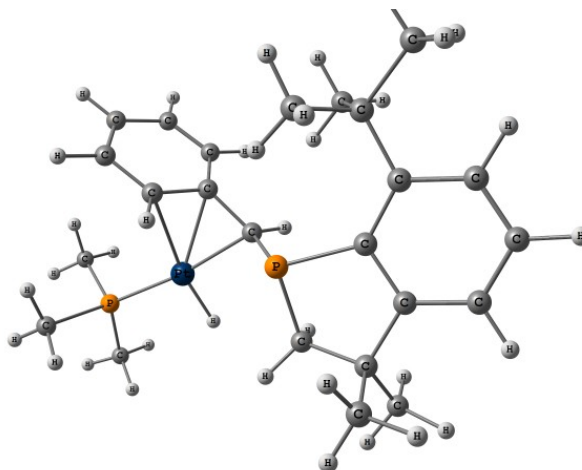


Figure 2.15. Structure du complexe après cyclisation : $\text{Pt}-\text{C}_{\text{benzylique}}=2,128$ Å, $\text{Pt}-\text{C}_{\text{ipso}}=2,247$ Å, $\text{Pt}-\text{C}_{\text{ortho}}=2,424$ Å, $\text{Pt}-\text{H}=1,573$ Å

L'état de transition $\text{III}-\text{Ts}-\text{IV}_{\text{Pt}}$ correspond à la formation du cycle à 5 chaînons. Sa structure est donnée sur la FIGURE 2.16.

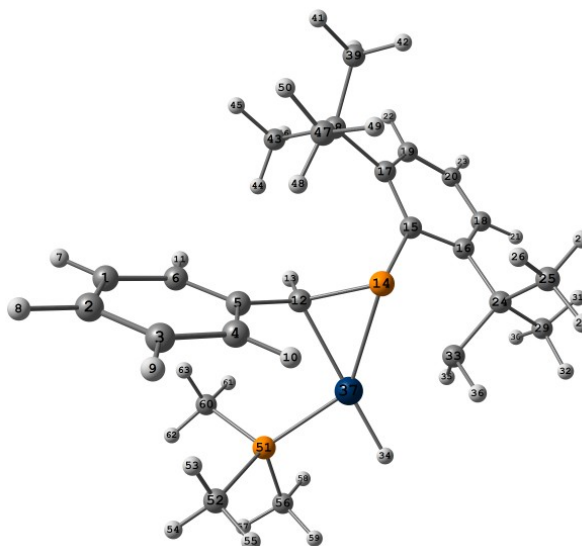


Figure 2.16. Structure de $\text{III}-\text{Ts}-\text{IV}_{\text{Pt}}$, la distance $\text{P}-\text{CH}_2$ est de 2,34 Å, la distance $\text{P}-\text{Ni}$ est de 2,53 Å et la distance $\text{Ni}-\text{CH}_2$ est de 2,32 Å

2.5.2.4 Quatrième étape : isomérisation du complexe

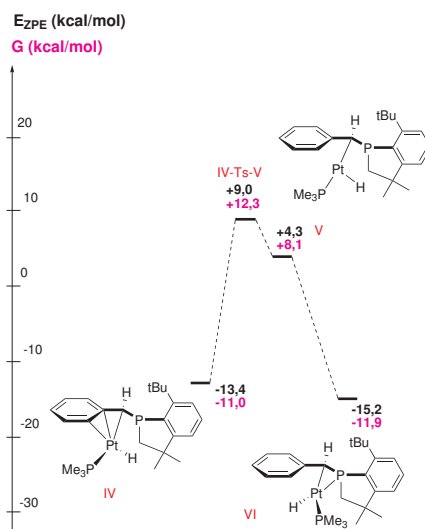


Schéma 2.57. Quatrième étape : isomérisation du complexe

La quatrième étape correspond à un changement de coordination du complexe. Le platine passe d'un mode de coordination η^3 sur le fragment benzylique à un mode η^2 sur le carbone benzylique et la paire libre du phosphore (espèce VI_{Pt}, SCHÉMA 2.57). La géométrie du complexe est telle que des deux atomes de phosphores sont en position *cis* par rapport au platine, et l'hydrure se retrouve en position *trans* par rapport au benzophospholane. Cette isomérisation conduit à un composé légèrement plus stable que le précédent : -1,8 kcal/mol, mais avec une énergie d'activation de 22,4 kcal/mol et la présence d'un composé intermédiaire correspondant au platine coordonné au carbone benzylique. Celle-ci se transformant ensuite en l'espèce η^2 sans état de transition (coordination simple). La longueur de la liaison Pt-P_{benzophospholane} mesure 2,323 Å (longueur moyenne de la liaison Pt-PMe₂Ph : 2,299 Å), la liaison Pt-C mesure 2,114 Å (longueur de liaison moyenne Pt-C : 2,113 Å) et la longueur de liaison Pt-H est 1,601 (longueur de liaison moyenne Pt-H : 1,610 Å). La longueur de la liaison Pt-P est sans doute liée la tension du cycle Pt-P-C. La structure de ce complexe, avec un platine coordonné par deux ligands phosphorés (le benzophospholane et le phosphine) en *cis* l'un de l'autre et avec un hydrure en *trans* du benzophospholane correspond à l'espèce intermédiaire **2.5** observée en RMN lors des expériences stœchiométriques. On constate que c'est un intermédiaire stable, dont l'énergie d'activation pour revenir à l'espèce précédente est importante (19,5 kcal/mol) et celle pour passer à l'étape suivante est de 21,4 kcal/mol (voir § 2.5.2.5). Ceci montre qu'il est possible d'observer cette espèce et qu'elle fait bien partie du cycle catalytique (FIGURE 2.17 et FIGURE 2.18).

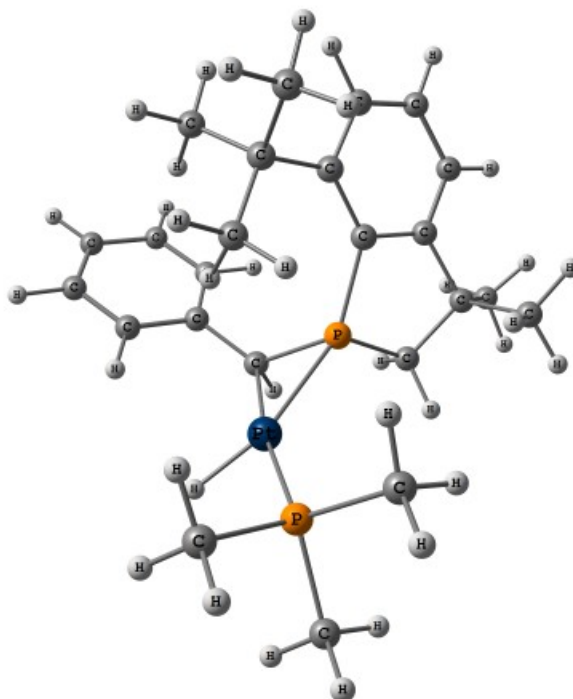


Figure 2.17. Structure du complexe **2.5** après isomérisation (VI_{Pt}) : $Pt-P_{\text{benzophospholane}}=2,323 \text{ \AA}$, $Pt-C=2,114 \text{ \AA}$, $Pt-H=2,424 \text{ \AA}$, $Pt-H=1,601 \text{ \AA}$

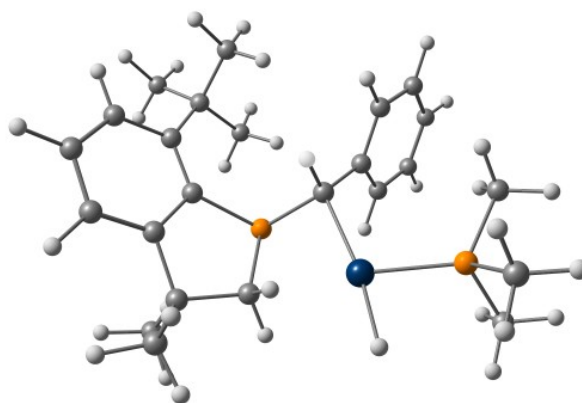


Figure 2.18. Structure du complexe intermédiaire V_{Pt}

L'état de transition $IV-Ts-V_{Pt}$ correspond à la décoordination du métal des carbones du phényle. Cette perte de ligands explique l'énergie d'activation nécessaire pour accéder à cet état de transition. Sa structure est donnée sur la ??.

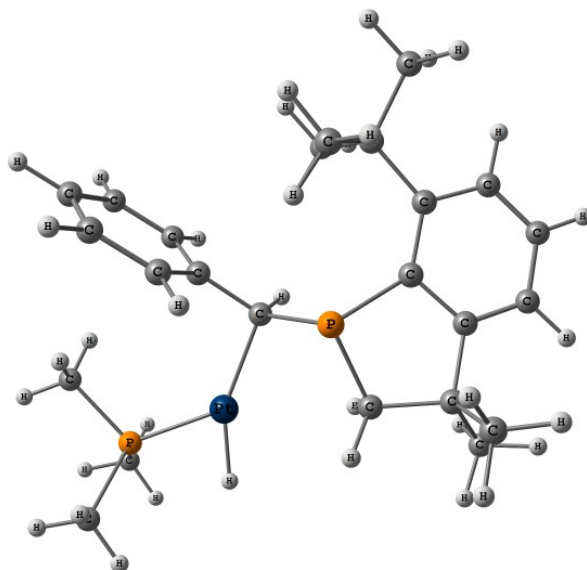


Figure 2.19. Structure de IV–Ts–V_{Pt}, la distance Ni–H est de 1,58 Å et la distance Ni–C_{ipso} est de 2,91 Å

2.5.2.5 Cinquième étape : élimination réductrice

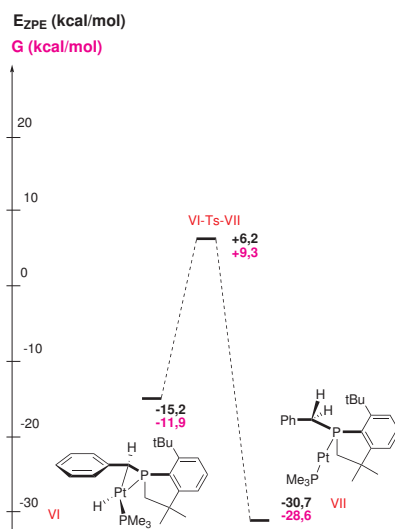


Schéma 2.58. Cinquième étape : élimination réductrice

La dernière étape correspond à l'élimination réductrice de l'hydrure et du carbone benzylique pour former le benzophospholane final coordonné au fragment Pt–PCy₃ en η^1 sur le phosphore (espèce VII_{Pt}, SCHÉMA 2.58). La longueur de la liaison Pt–P_{benzophospholane} est de 2,259 Å (longueur moyenne de la liaison Pt–PMe₂Ph : 2,299 Å). Cette étape termine le cycle : il ne reste plus au platine qu'à passer sur une nouvelle molécule

de phosphaalène. La formation de ce dernier complexe entraîne une stabilisation de 15,5 kcal/mol avec une énergie d'activation de 21,4 kcal/mol. L'espèce est 30,7 kcal/mol en dessous du complexe de départ. Avec la formation du cycle à cinq, cette étape constitue l'essentiel de l'exothermicité de cette réaction. Une fois de plus, la différence d'énergie entre les produits de départ et d'arrivée explique pourquoi le platine repasse sur le phosphaalène : le benzophospholane est plus stable que le phosphaalène de 33,5 kcal/mol. Le fait que la différence entre le complexe de départ et celui d'arrivée soit un peu plus faible que celle entre les deux ligands libres montre que le phosphaalène est un meilleur ligand pour le platine que le benzophospholane (FIGURE 2.20).

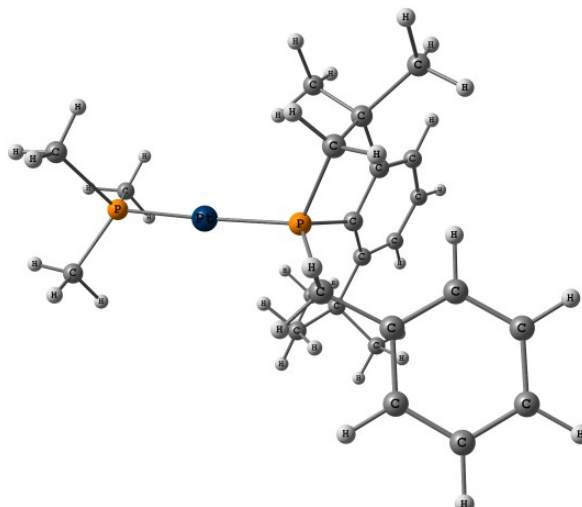


Figure 2.20. Structure du complexe final : $\text{Pt}-\text{P}_{\text{benzophospholane}}=2,259 \text{ \AA}$

L'état de transition VI-Ts-VII_{Pt} correspond à la l'élimination réductrice du carbone benzylique et de l'hydrure pour former une liaison C-H. Le chemin important que parcourt l'hydrure explique l'énergie conséquente nécessaire pour atteindre cet état de transition. Cette énergie est pratiquement équivalente à celle nécessaire pour effectuer la transformation précédente. Ceci explique pourquoi on peut observer l'intermédiaire VI_{Pt}. Sa structure est donnée sur la ??.

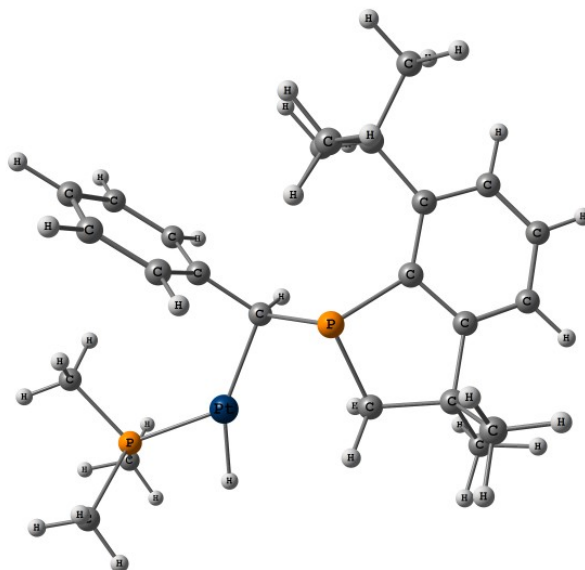


Figure 2.21. Structure de IV–Ts–V_{Pt}, la distance Ni–C_{benzylique} mesure 2,18 Å, la distance entre l'hydrure et le carbone benzylique est de 1,52 Å, la distance Ni–H est de 1,64 Å

2.5.2.6 Commentaires sur le mécanisme calculé au platine

Le mécanisme à une barrière d'activation maximale de 22,4 kcal/mol, ce qui reste raisonnable par rapport aux conditions expérimentales : 60 °C. La différence d'énergie entre le premier et le dernier complexe est de 30,7 kcal/mol, c'est-à-dire un peu plus faible de la différence entre le phosphaalcène libre et le benzophospholane (33,5 kcal/mol), ce qui montre que le phosphaalcène est un meilleur ligand de Pt⁰ que le benzophospholane.

2.5.3 Conclusion sur les mécanismes réactionnels

Les calculs quantiques suggèrent que la transformation au platine requière une énergie d'activation supérieure au mécanisme au nickel. Cependant, les observations expérimentales montrent que la réaction est plus rapide avec le platine. La stabilité supérieure du catalyseur au platine par rapport au système au nickel où une grande partie du complexe est perdue par précipitation de nickel(0) est certainement l'explication de ce paradoxe. Par ailleurs, il est probable que les complexes les plus déficitaires du cycle au nickel soient partiellement stabilisés par le COD présent dans le milieu, rendant l'étape suivante moins favorable en abaissant l'état de départ. Le calcul du mécanisme au nickel en présence de phosphine a été essayé mais certaines espèces n'ont pas pu être obtenues, empêchant de boucler l'intégralité du cycle.

2.6 Conclusion

Au cours de cette étude, l'étude de la faisabilité de complexes bidentes de métaux du groupes 10 à l'état d'oxydation (0) a été étudiée. Plutôt que de former un complexe

stable, on assiste à une isomérisation du ligand qui conduit à un benzophospholane (c'est-à-dire une phosphine) sans qu'on puisse observer de complexe stable de métal(0). La faible énergie de la liaison π_{P-C} par rapport à une liaison σ_{P-C} est la force motrice de cette réaction : l'isomérisation est ainsi énergétiquement favorable. L'utilisation de phosphaalènes non isomérisables comme par exemple ceux où le phosphore est stabilisé par un groupe mésityle ou un groupe 2,6-difluorométhylphényle a été envisagée, mais ces groupes ne sont pas compatibles avec la réaction de phospho-Wittig [102], et la synthèse de la phosphine fluorée se révèle compliquée et avec un rendement faible [165]. Par ailleurs, l'un comme l'autre contribuent à rendre le ligand moins stable par une moindre protection stérique et une polarisation supérieure de la liaison $P=C$ par effet inductif dans le cas de l'arène fluorée. Cela rendrait difficile la synthèse d'un ligand pinceur comportant un azote sur le cycle central comme il a été envisagé au départ. Cependant, cette réaction permet d'obtenir des ligands intéressants : on obtient facilement une phosphine ou une diphosphine originale : elle comporte deux groupes alkyles différents et un groupe aryle sur chaque phosphore et est donc chirale (même si la résolution n'a pas été faite ici). De plus le mécanisme de formation au platine (avec une phosphine qui reste accrochée sur le platine) permet d'envisager une version stéréosélective de cette réaction. La diphosphine permet d'envisager la formation de complexes pinceurs. Par ailleurs, la réaction de phospho-Wittig permet d'envisager la synthèse de nombreux phosphaalènes différents (substitution du carbone de la liaison $P=C$ qui peuvent potentiellement être transformés en benzophospholane (SCHÉMA 2.59).

2. ISOMÉRISEMENT DES PHOSPHAALCÈNES PAR LES MÉTAUX RÉDUITS

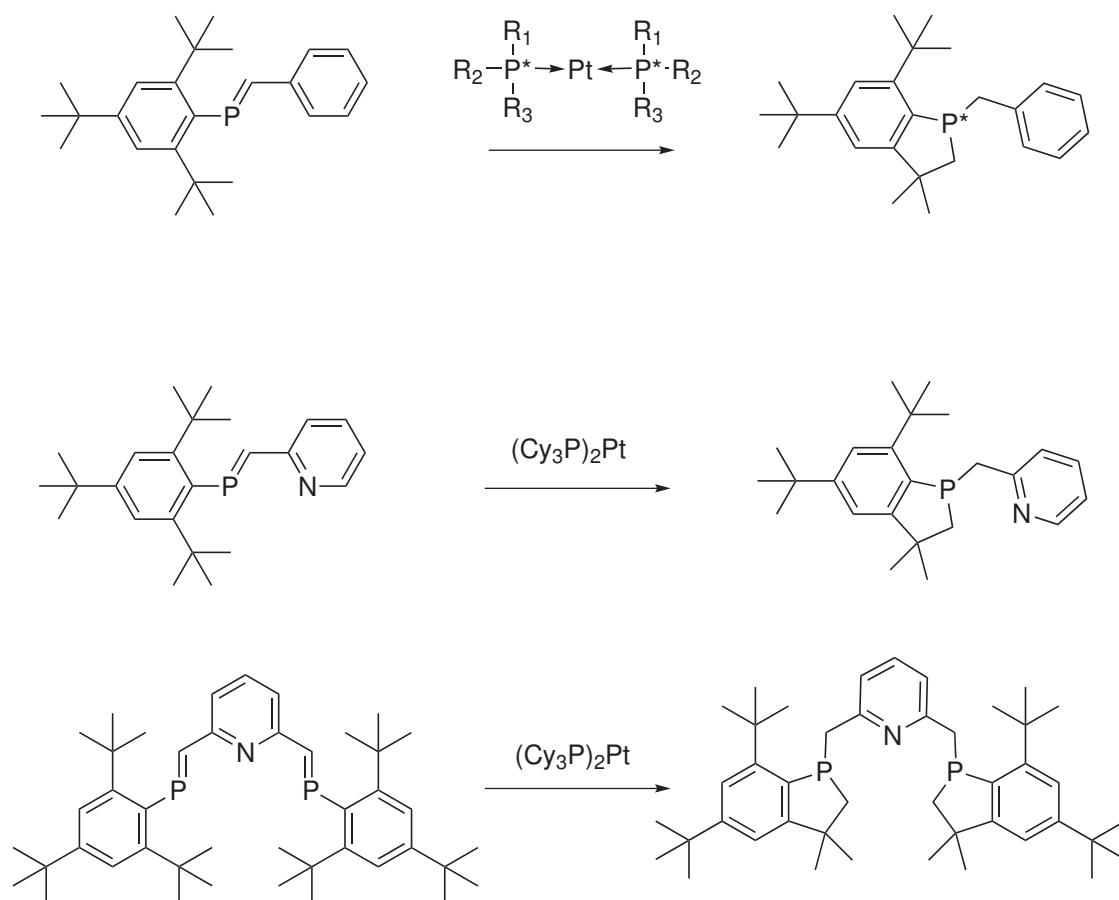


Schéma 2.59. Synthèse de ligands potentiels par la réaction de phospho-Wittig et isomérisation par Pt⁰

Chapitre 3

Etude de complexes de phosphaalcènes à polarité inversée

Contents

3.1	Introduction	87
3.1.1	Bibliographie : synthèse des phosphaalcènes à polarité inversée . . .	88
3.1.2	Bibliographie : complexes de phosphaalcènes à polarité inversée . . .	93
3.2	Étude de coordination	97
3.2.1	Ligands choisis	97
3.2.2	Synthèse	97
3.2.3	Structure électronique du ligand	97
3.2.4	Étude de la coordination sur les métaux du groupe IX	101
3.2.5	Calculs théoriques	109
3.3	Tests en catalyse	120
3.3.1	Hydroformylation et hydrogénation	121
3.3.2	Réaction avec les silanes	123
3.4	Alkylation du phosphore	124
3.4.1	Méthylation	124
3.4.2	Alkylation de 3.1b au diiodométhane : formation de 3.10	126
3.4.3	Calculs des structures électroniques des produits d'alkylation	129
3.5	Conclusion	131

3.1 Introduction

Les phosphaalcènes à polarité inversée comportent soit un ou plusieurs atomes π -donneurs (azote en général) sur le carbone de la double liaison P=C, soit le carbone de la double liaison est pris dans un cyclopropène (SCHÉMA 3.1). Cette caractéristique fait que ces espèces possèdent deux formes mésomères : l'une des formes limites est un phosphaalcènes et l'autre est un phosphure.



Schéma 3.1. Formes mésomères des phosphaalcènes à polarité inversée : l'azote ou le cyclopropène donnent de la densité au phosphore

Cela permet d'enrichir le phosphore, et l'existence d'une forme phosphure permet la coordination de deux centres métalliques sur le phosphore. L'effet π -donneur permet également de réduire la charge positive du phosphore due à la différence d'électronégativité entre le phosphore et le carbone. En effet, la densité supérieure dans le système π compense en partie voire totalement l'effet inductif attracteur des carbones. La comparaison des charges NBO sur le phosphaalcène parent et sur différents phosphaalcènes à polarité inversée par calculs permet de quantifier cet effet [10, 70] (Tableau 3.1).

Tableau 3.1: Comparaison des charges NBO sur différents phosphaalcènes [10]

	Charge P ($\sigma + \pi$)	Charge C ($\sigma + \pi$)	Charge P (π)	Charge C (π)
HP=CH ₂	0,387	-0,810	0,039	-0,039
HP=C(H)-NMe ₂	0,109	-0,331	-0,285	0,013
HP=C(NMe ₂) ₂	-0,037	0,107	-0,504	0,059
HP=C ₃ H ₂	-0,037	-0,177	-0,369	0,084

La coordination sur un métal riche de phosphaalcènes à polarité inversée laisse envisager des complexes riches permettant les réactions d'addition oxydante.

3.1.1 Bibliographie : synthèse des phosphaalcènes à polarité inversée

Les phosphaalcènes à polarité inversée peuvent être produits par certaines réactions de synthèse des phosphaalcènes normaux.

3.1.1.1 Synthèse du squelette

Condensation La réaction de phospho-Peterson peut notamment être utilisée. Elle met alors en jeu RP(Li)SiMe₃ qui réagit avec une formamide ou une cyclopropenone ou RP(SiMe₃)₂ qui réagit avec une formamide en présence de NaOH solide comme catalyseur [166–169] (SCHÉMA 3.2).

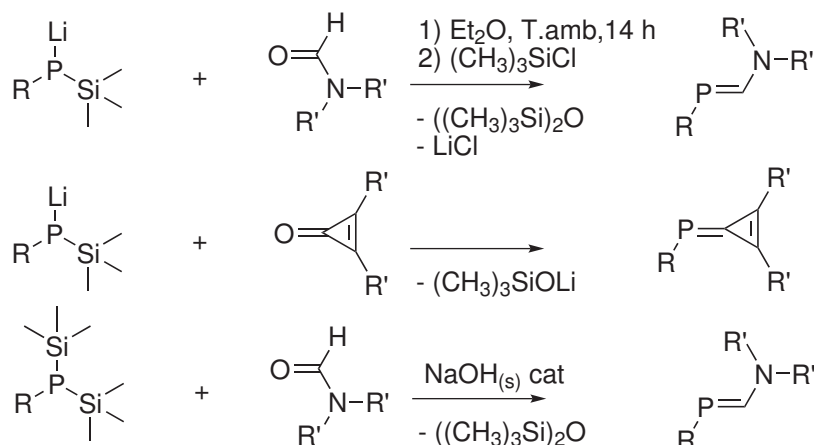


Schéma 3.2. Synthèses de phosphaalènes à polarité inversée par la réaction de phospho-Peterson : le carbonyle comporte un azote en α du carbone sp^2 ou fait partie d'un cyclopropène [166–169]

Les diaminodifluorométhanés peuvent aussi servir lorsqu'on les fait réagir avec $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ pour former des phosphaalènes comportant deux azotes sur le carbone de la double liaison [86] (SCHÉMA 3.3).

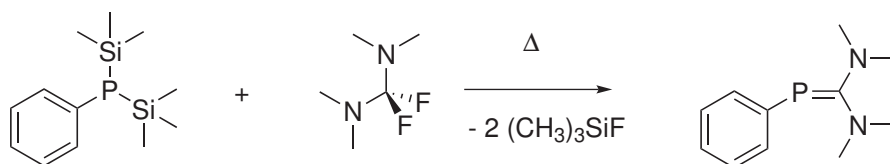


Schéma 3.3. Synthèse de phosphaalènes à polarité inversée à partir de difluorures géminés et d'une phosphine disilylée [86]

Une autre méthode de synthèse pour les phosphaalènes à polarité inversée comportant un groupe aryle sur le phosphore consiste en la condensation de $\text{R}^1\text{C(OMe)}_2\text{NR}^2\text{R}^3$ sur une arylphosphine à 60 °C. On forme alors le phosphaalène $\text{ArP=CR}^1\text{-NR}^2\text{R}^3$ avec élimination de deux molécules de méthanol [70, 170] (SCHÉMA 3.4).

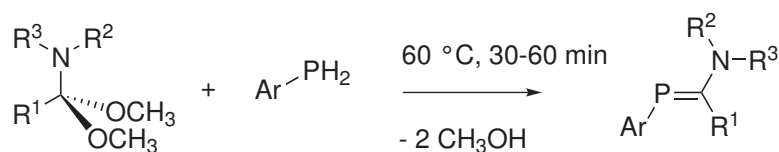


Schéma 3.4. Synthèse de phosphaalènes à polarité inversée à partir de diacétal d'amide et d'une phosphine primaire avec élimination de deux molécules de méthanol [70, 170]

Une réaction similaire a lieu entre $\text{EtOC(NMe}_2\text{)}_2^+ \cdot \text{BF}_4^-$ et RPHM (où M est un métal alcalin et R un groupe aryle) : l'adduit formé élimine alors une molécule d'éthanol

pour donner le phosphaalcène attendu [171]. Cette réaction n'est que peu applicable lorsqu'on veut utiliser un groupe alkyle sur le phosphore puisque dans ce cas seuls tBu et H sont réactifs et les rendements sont médiocres (environ 30 %) [172]. La réaction des carbéniums du type $\text{MeSCNMe}_2^+ \cdot \text{I}^-$ avec $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ permet enfin d'obtenir des phosphaalcènes à polarité inversée comportant un groupe $-\text{SiMe}_3$ sur le phosphore, avec élimination de Li^+ et de $\text{MeS}-\text{SiMe}_3$ [70, 173, 174] (SCHÉMA 3.5).

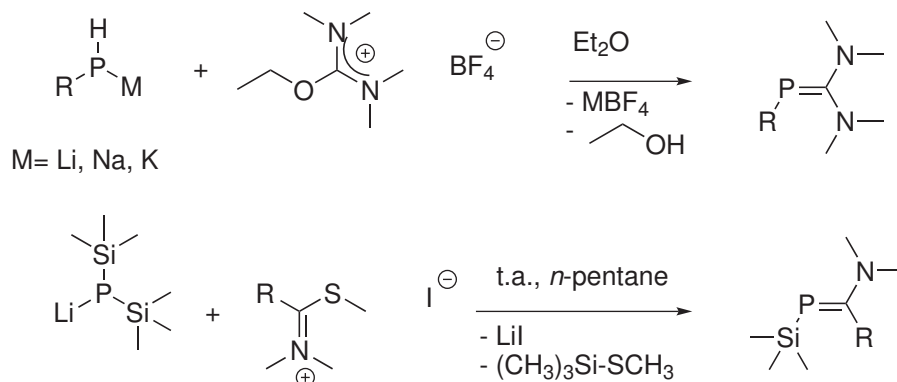


Schéma 3.5. Synthèse de phosphaalcènes à polarité inversée à partir de carbéniums : le phosphore s'additionne sur le carbone central, puis une élimination conduit au produit recherché [70, 173, 174]

Silylatropie Les chlorures d'imidoyle $\text{RN}=\text{C}(\text{R})\text{Cl}$ réagissent avec $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ en éliminant Me_3SiCl pour former une phosphinoimine qui se réarrange en phosphaalcène à polarité inversée par migration du $-\text{SiMe}_3$ du phosphore à l'azote [30, 70, 88] (SCHÉMA 3.6).

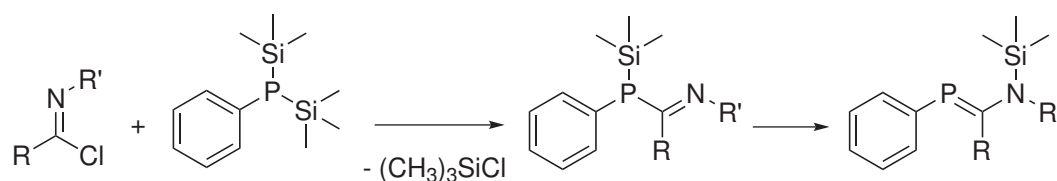


Schéma 3.6. Synthèse de phosphaalcènes à polarité inversée par silylatropie à partir d'une phosphine disilylée et d'un chlorure d'imidoyle, avec formation d'une phosphoimine intermédiaire [30, 70, 88]

Addition de carbène Les carbènes stables peuvent être utilisés lorsqu'ils sont mis à réagir avec des précurseurs de phosphinidène comme les cyclooligomères $(\text{RP})_n$ (les diphosphènes ne sont pas assez réactifs) ou une dichlorophosphine en présence d'un réducteur comme Mg ou un équivalent de carbène en excès [70, 175–178] (SCHÉMA 3.7, et voir 4 page 133).

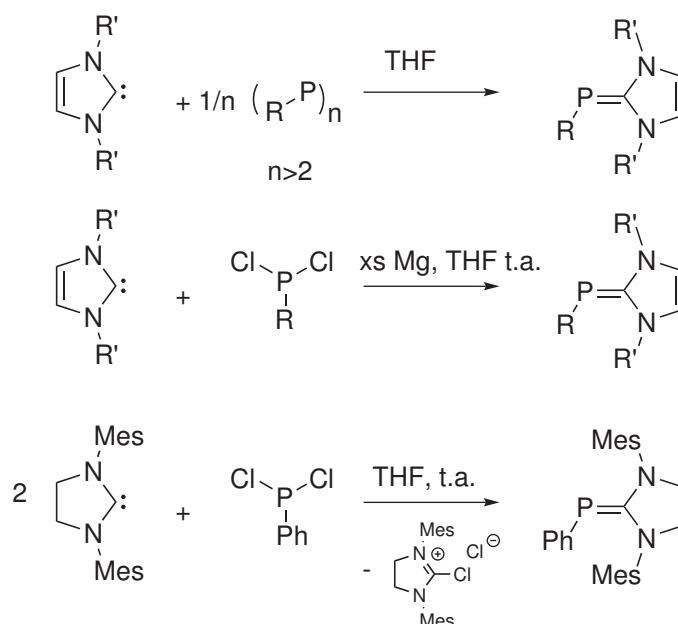


Schéma 3.7. Synthèse de phosphaalènes à polarité inversée par condensation d'un carbène et d'un phosphinidène généré *in situ* par décomposition thermique d'un cyclooligomère de phosphine ou réduction d'une dichlorophosphine [70, 175–178]

Addition d'amines sur les phosphaalènes fluorés Le phosphaalène $F_3C-P=CF_2$ réagit avec deux ou quatre équivalents d'amines secondaires à basse température pour donner respectivement $F_3C-P=CFNR_2$ ou $F_3C-P=C(NR_2)_2$ et $R_2NH_2^+ \cdot F^-$ [70, 179, 180]. L'espèce $F_3C-P=CF_2$ peut d'ailleurs être faite *in situ* à partir de $(CF_3)_2PH$ et d'un équivalent d'amine (SCHÉMA 3.8).

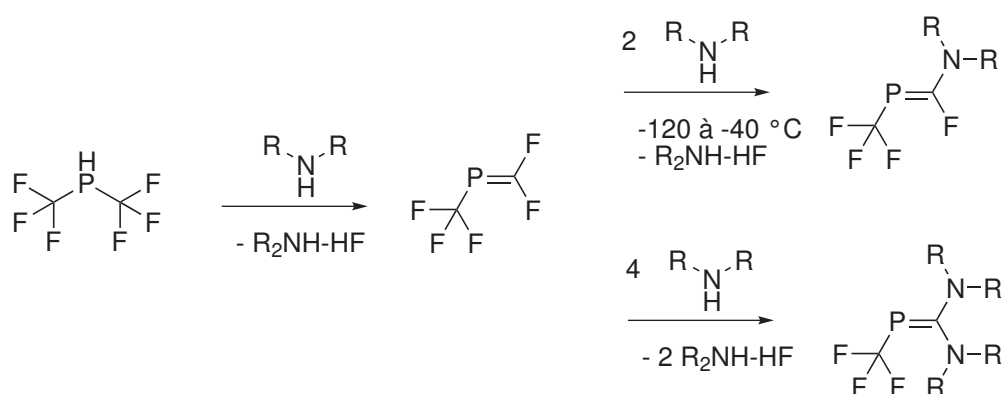


Schéma 3.8. Synthèse de phosphaalènes à polarité inversée par ajout d'amine secondaire sur un phosphaalène perfluoré : l'excès d'amine permet l'élimination de HF et la substitution des fluorures par des amidures [70, 179, 180]

3.1.1.2 Réactions de substitution

Un phosphore comportant un groupe $-\text{SiMe}_3$ sur un squelette phosphaalcène à polarité inversée est l'équivalent synthétique d'un phospholure (et ceci d'autant plus que le phosphore est enrichi par le/les azotes ou le cyclopropène) qui peut réagir avec de nombreux électrophiles pour greffer différents substituants au phosphore en conservant le squelette préformé. On peut ainsi greffer un groupe acyle avec un chlorure d'acide, des complexes de chlorocarbène, une chlorophosphine secondaire, un chlorophosphaalcène, un chlorostanane ou chlorogermanane ou même le chlorotriphénylsilane (logiquement, les alkylsilanes donnent lieu à des équilibres) [75, 81, 168, 181] (SCHÉMA 3.9).

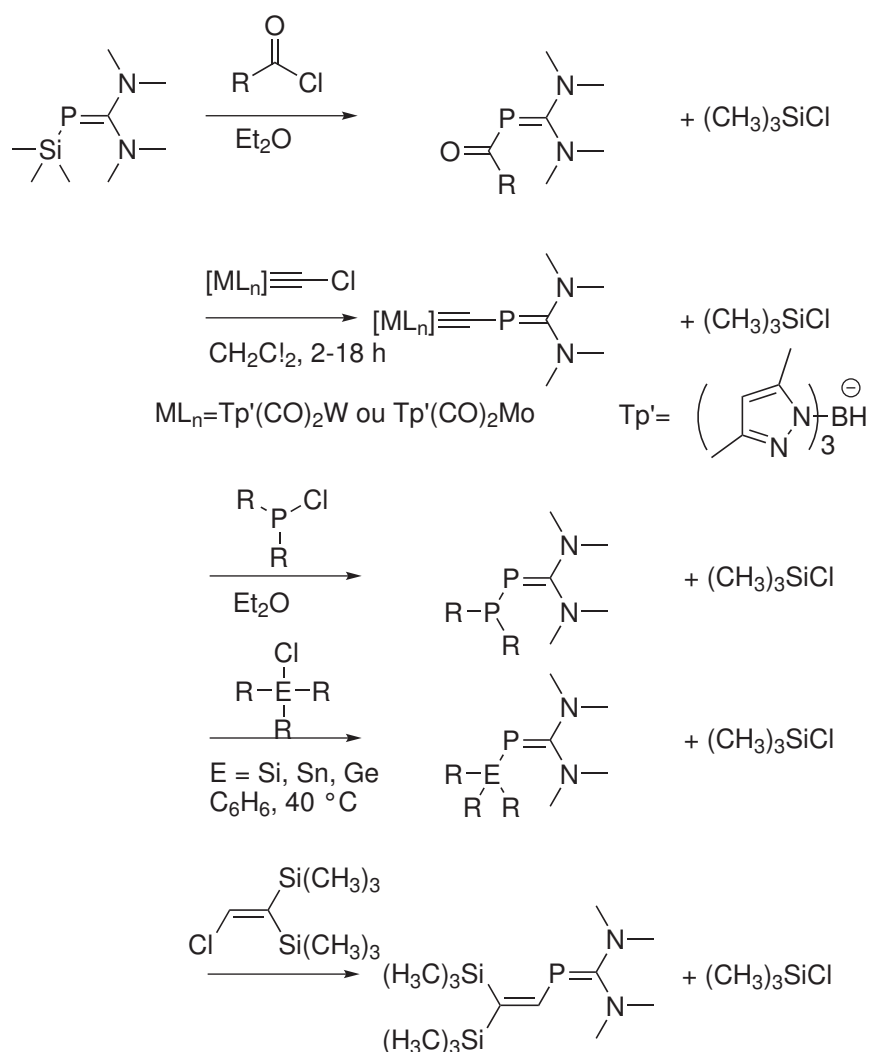


Schéma 3.9. Substitution de groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ sur les phosphaalcènes à polarité inversée : le groupe $\text{P}-\text{SiMe}_3$ est une forme équivalente de P^- capable d'accepter différents électrophiles [75, 81, 168, 181]

On peut aussi procéder avec ces phosphaalcènes à polarité inversée à des phospho-

silylations en 1-2 de liaisons doubles ou triples avec par exemple des alcynes pauvres, CS_2 , des isocyanates et thioisocyanates, des cétones (SCHÉMA 3.10)... Dans tous les cas le phosphore se lie au carbone central des hétérocumulènes. Enfin, Et_3SiOH oxyde la liaison P–Si en P–H [70, 75, 81, 167, 168].

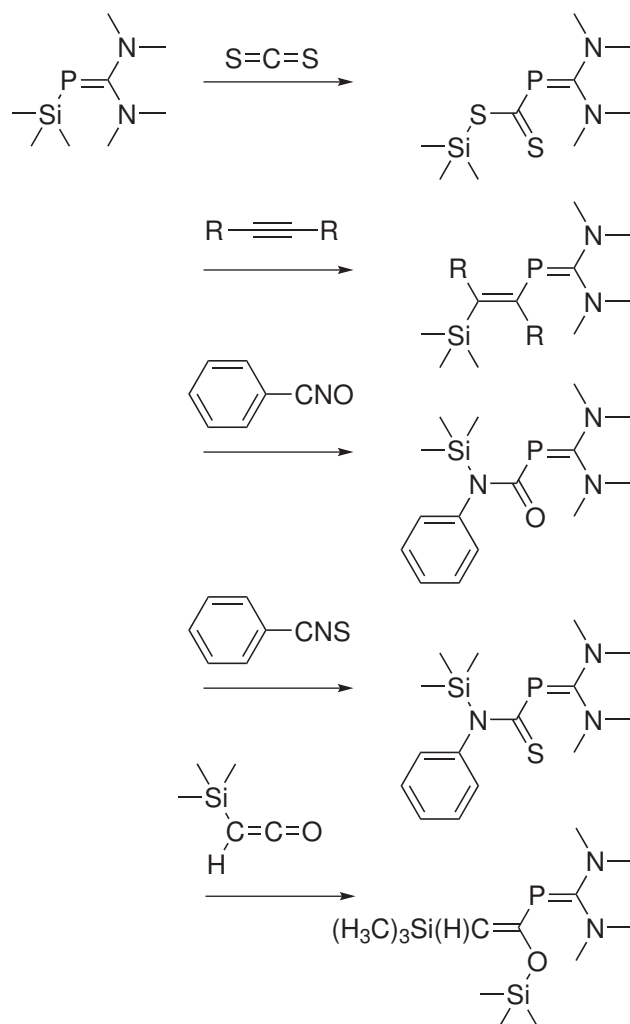


Schéma 3.10. Addition 1-2 sur des liaisons doubles ou triples de phosphorènes à polarité inversée comportant un groupe SiMe_3 sur le phosphore [70, 75, 81, 167, 168]

3.1.2 Bibliographie : complexes de phosphorènes à polarité inversée

Si la réactivité des phosphorènes à polarité inversée a beaucoup été étudiée, notamment par le groupe de Lothar Weber, les complexes de métaux de transition sont plus rares. Quelques complexes de métaux riches de la droite du tableau (or, cuivre) ont été décrits (SCHÉMA 3.11). Le groupe de Yoshifuji a notamment décrit un complexe d'or sur un phosphorène à polarité inversée $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2$. Un complexe de tungstène pentacarbonyle est aussi décrit sur le même ligand [72] (SCHÉMA 3.11). Ce complexe a

été testé en catalyse pour la cycloisomérisation 1,6 des enynes. Ce ligand ne permet pas de former des complexes d'or pontant.



Schéma 3.11. Complexe de phosphaalcènes à polarité inversée η^1 de Au^{I} et de $\text{W}(\text{CO})_5$ décrits par Yoshifuji [72]

Le groupe de Weber a décrit plusieurs complexes de phosphaalcènes à polarité inversée où les phosphores sont pontants et les centres métalliques coordonnés à plusieurs ligands. Un complexe de cuivre et un d'or ont notamment été décrits [73, 74]. Il est à noter que ces ligands comportent deux atomes d'azotes sur le carbone de la double liaison $\text{P}=\text{C}$ contrairement à ceux des travaux du groupe de Yoshifuji : ce sont des donneurs π plus forts que les atomes de soufre, ce qui augmente la densité au phosphore (SCHÉMA 3.12).

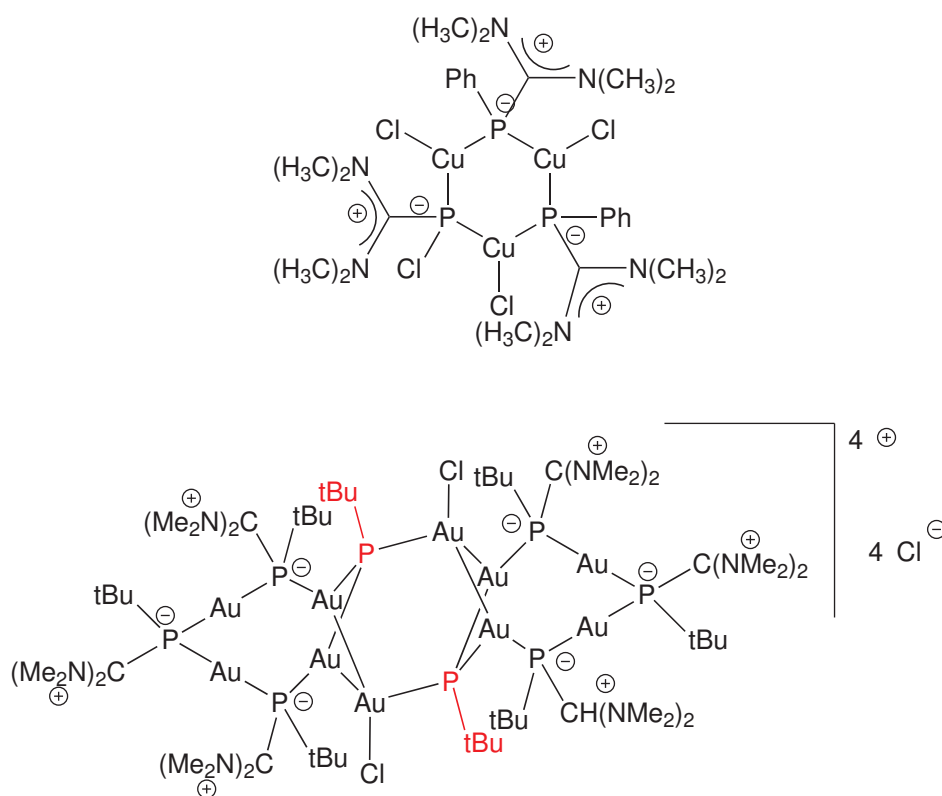


Schéma 3.12. Complexes de phosphaalcènes à polarité inversée pontants μ^2 de Cu^{I} et polymétalliques μ^2 de Au^{I} décrits par Weber [73, 74]

Auparavant, ce même groupe avait décrit des complexes de rhénium et de manganèse avec des ligands phosphaalènes à polarité inversée comportant des dérivés d'amide sur le phosphore et deux azotes sur le carbone de la double liaison P=C et où les phosphores sont pontants [75] (SCHÉMA 3.13).

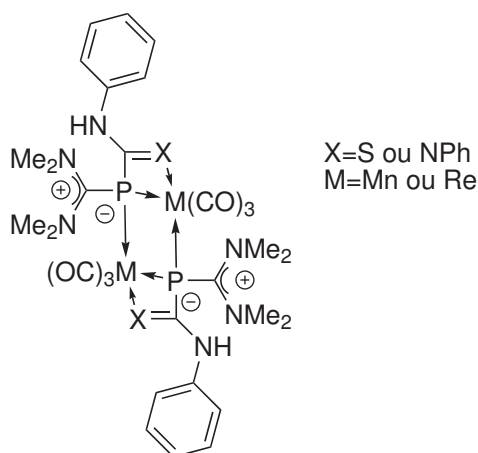


Schéma 3.13. Complexe de phosphaalènes à polarité inversée pontants $\kappa^2 - \mu^2$ de manganèse et de rhénium décrits par Weber [75]

Des complexes η^1 de palladium et de platine ont été décrits au laboratoire par le groupe de Mézailles [76] (SCHÉMA 3.14).

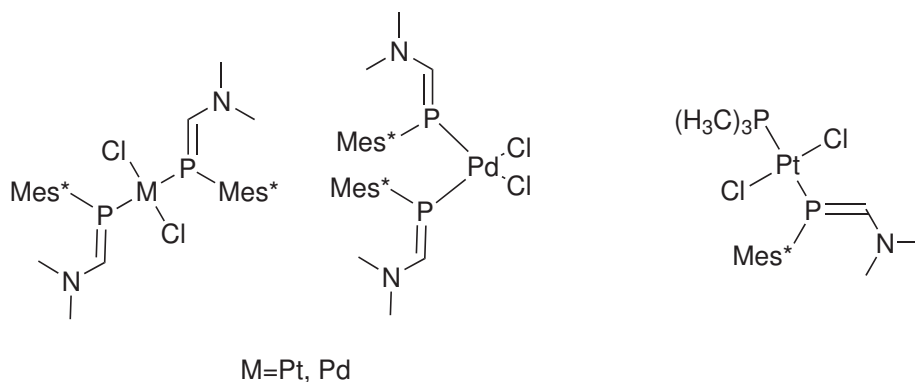


Schéma 3.14. Complexes de phosphaalènes à polarité inversée η^1 de Pt^{II} et Pd^{II} décrits au laboratoire [76]

Dans le cas d'un ligand comportant un groupe méthyle sur le carbone P=C–N, ce dernier force le groupe $-N(CH_3)_2$ à s'orienter vers le métal et provoque la formation d'un métallacycle [76] (SCHÉMA 3.15).

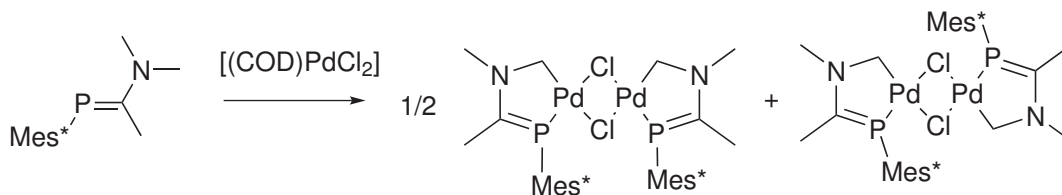


Schéma 3.15. Formation de métallacycles sur des complexes de palladium encombrés sur le carbone de la liaison P=C [76]

Les ligands comportant un groupe moins encombrant sur le phosphore permettent la formation de complexes de structures différentes : phosphores pontants μ^2 et 3 phosphaalcènes sur un même métal (SCHÉMA 3.16).

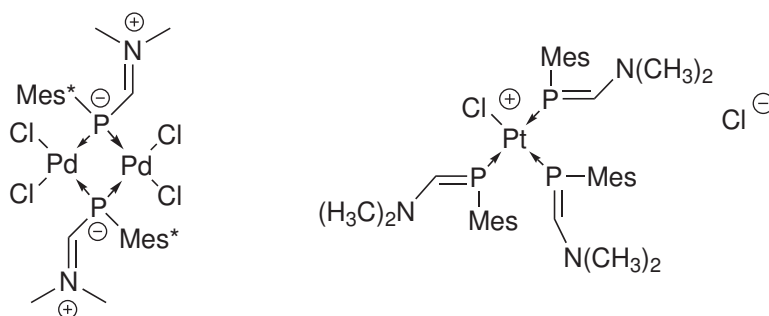


Schéma 3.16. Formation de complexes pontants μ^2 ou avec 3 phosphaalcènes décrits au laboratoire [76]

En plus de ceux-là, il existe des complexes de phosphaalcènes à polarité inversée sur des métaux-carbonyles comme $W(CO)_5$ et $Cr(CO)_5$. Enfin, le groupe de Weber [77, 78] a décrit des complexes de phosphaalcène à polarité inversée où le phosphore porte un substituant métallique du type $Cp^*Fe(CO)_2$, mais dans ce cas, l'espèce est plus proche d'un phosphure que d'un phosphaalcène à polarité inverse (SCHÉMA 3.17).

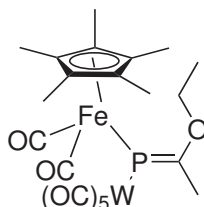


Schéma 3.17. Phosphaalcènes à polarité inversée avec un substituant métallique : le phosphore est alors plus proche d'un phosphure [77, 78]

3.2 Étude de coordination

3.2.1 Ligands choisis

Pour l'étude de coordination des phosphaalènes à polarité inversée, la structure choisie est $\text{ArP}=\text{CHNMe}_2$ ($\text{Ar}=\text{Mes}^*$ **3.1a** ou Mes **3.1b**) (SCHÉMA 3.18), semblable à celle utilisée pour une précédente étude au laboratoire sur des complexes de Pd^{II} et de Pt^{II} , où le potentiel d'additions oxydantes avait été observé par formation d'un métallacycle par addition dans une des C–H du ligand [76] (voir SCHÉMA 3.15).

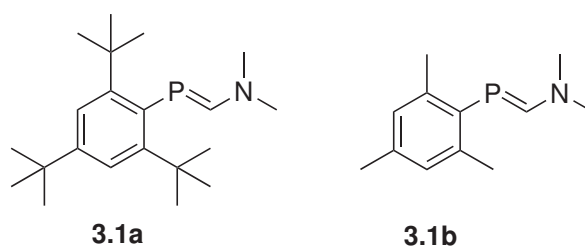


Schéma 3.18. Structures des phosphaalènes à polarité inversée **3.1a** et **3.1b** utilisés

3.2.2 Synthèse

La synthèse tire partie de la condensation d'une arylphosphine (MesPH_2 ou Mes^*CH_2) sur le diméthylformamide diméthylacétal en excès (SCHÉMA 3.19). La formation du produit s'accompagne de deux molécules de méthanol. Le produit est obtenu en tirant à sec puis en extrayant le produit à l'éther de pétrole. Les ligands se conservent alors au réfrigérateur ($4\text{ }^\circ\text{C}$, à l'abri de la lumière) sous atmosphère inerte. La présence éventuelle d'oxyde ou de produit protonné peut être éliminée par extraction à l'éther de pétrole puis tirage à sec [169, 170, 182].

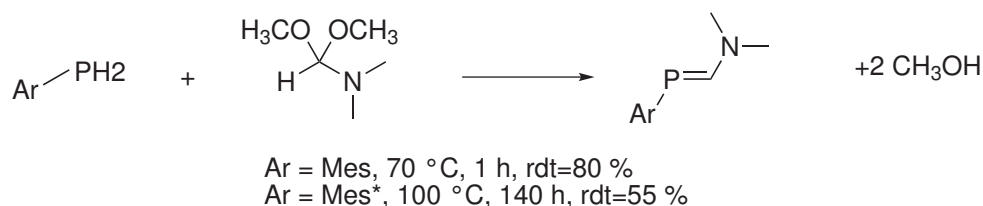


Schéma 3.19. Synthèses des ligands **3.1a** et **3.1b** par condensation d'une phosphine primaire sur le diméthylformamide diméthylacétal en excès sans solvant [169, 170, 182]

3.2.3 Structure électronique du ligand

Afin de mieux comprendre la structure électronique des phosphaalènes à polarité inversée et leur différence avec les phosphaalènes normaux, les deux espèces parentes ($\text{HP}=\text{CH}_2$ et $\text{HP}=\text{C}(\text{H})\text{NH}_2$) ont été calculées : optimisation en DFT (B3PW91/6-

31+G*) suivie du calcul des orbitales et des charges NBO (pour les détails de calculs, voir D.2 page 310).

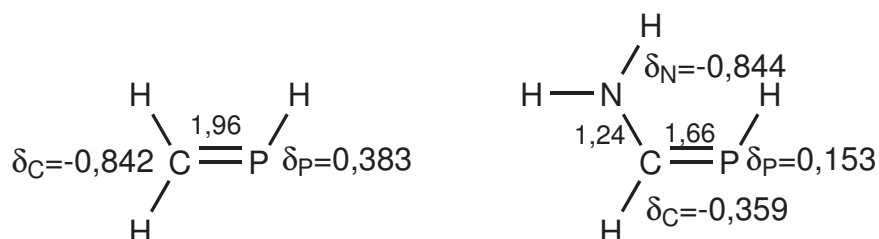
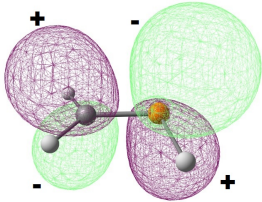
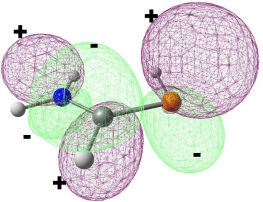
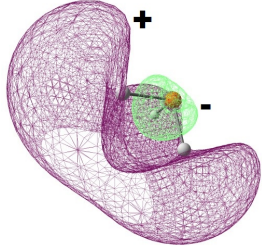
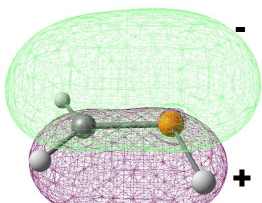
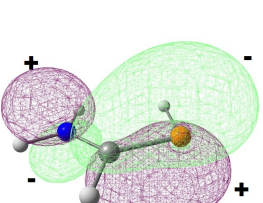
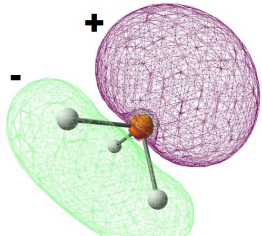
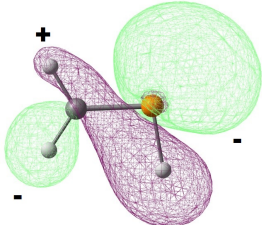
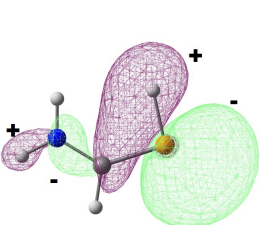


Schéma 3.20. Comparaison des charges NBO et des indices de Wiberg entre HP=CH₂ et HP=C(H)-NH₂ : la charge résiduelle au phosphore est nettement diminuée et la charge négative au carbone est moindre sur le phosphaalcène à polarité inversée

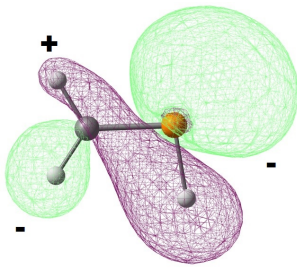
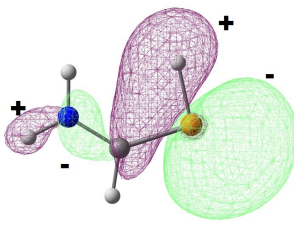
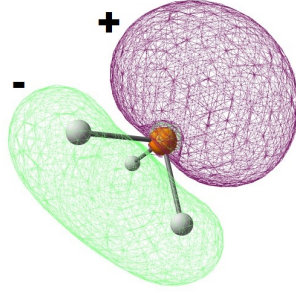
Comme on peut le voir sur le SCHÉMA 3.20, la charge du phosphore est considérablement réduite par rapport au phosphaalcène. De même, la charge négative du carbone est atténuée. Comme on peut s'y attendre, la présence de l'azote affecte aussi l'indice de liaison entre le carbone et le phosphore qui se retrouve affaibli.

Tableau 3.2: Comparaison des orbitales frontières de différents ligands (orbitales représentées à 97 % de probabilité)

Orbitale	HP=CH ₂	HP=C(H)-NH ₂	PH ₃
BV	 π^* $E=-0,0746$ u.a.	 π^* $E=-0,0312$ u.a.	 σ^* $E=-0,0029$ u.a.
HO	 π $E=-0,2797$ u.a.	 n_p $E=-0,2097$ u.a.	 n_p $E=-0,2806$ u.a.
HO-1	 n_p $E=-0,2879$ u.a.	 n_p $E=-0,2769$ u.a.	

L'étude des orbitales frontières des ligands (qui sont représentées dans le Tableau 3.2) montre que la paire libre du phosphore sur les trois espèces sont à des énergies comparables. On note cependant le très fort coefficient sur le P de l'orbitale HO du phosphaalène à polarité inversée : même si elle présente un caractère π évident, elle constitue quasiment une paire libre p sur le phosphore. Cependant, l'énergie n'est pas le seul paramètre important. L'analyse NBO des paires libres permet de prévoir le recouvrement avec un centre métallique, notamment en quantifiant le caractère s qui permet d'évaluer la directionnalité des paires libres. En effet un fort caractère s signifie qu'une part importante de l'orbitale se développe loin du métal et n'est donc pas disponible pour interagir avec les orbitales de ce dernier.

Tableau 3.3: Comparaison du caractère s de la paire libre du phosphore sur les différents ligands

HP=CH ₂	HP=C(H)-NH ₂	PH ₃
 65,7 % s 34,3 % p	 67,7 % s 32,3 % p	 54,5 % s 45,5 % p

Le caractère s de la paire libre est plus marqué sur les phosphaalcènes (à polarité normale et inversée) que sur les phosphines (Tableau 3.3). Le recouvrement avec un métal sera donc moins bon que dans le cas d'une phosphine. Cependant, sur les métaux riches, la rétrodonation est aussi une part importante de la force de la liaison métal-ligand. Pour comparer les capacités à accepter la densité du métal des différentes espèces, il faut s'intéresser à leurs orbitales basses vacantes. En effet, si elles ont une symétrie adaptée, ce sont les orbitales les plus accessibles. L'orbitale π^* du phosphaalcène à polarité inversée ($E=-0,0312$ u.a.) est située en énergie entre celle du phosphaalcène ($E=-0,0746$ u.a.) et celle de la phosphine ($E=-0,0029$ u.a.). On s'attend donc à une capacité à accepter la rétrodonation intermédiaire entre un phosphaalcène et une phosphine. C'est plutôt intéressant pour former des complexes de métaux riches : une bonne rétrodonation permet de stabiliser le complexe en formant une liaison forte sans pour autant accepter trop de densité et donc appauvrir le centre métallique. La forme des orbitales est aussi intéressante dans ce cas. En effet, les orbitales π^* ont une géométrie très adaptée pour un recouvrement de type π avec une orbitale d du métal. La BV d'une phosphine est un mélange de 3 orbitales σ^* . Elle n'est quasiment pas développée du côté de la paire libre du phosphore.

L'orbitale π des phosphaalcènes (à polarité normale ou inversée) est l'orbitale la plus haute occupée. Sur le phosphaalcène à polarité normale, la différence d'énergie entre la paire libre et l'orbitale π est très faible et cette dernière est très symétrique : l'analyse NBO de l'orbitale π montre qu'elle est composée à 53,1 % d'une p du carbone et à 46,9 % d'une orbitale p du phosphore. Sur le phosphaalcène à polarité inversée, les choses sont différentes : l'orbitale π est plus haute en énergie que la paire libre de $\Delta E=0,0672$ u.a.. Elle est par ailleurs beaucoup plus développée sur le phosphore que sur le carbone, ce qui en fait pratiquement une p , comme on peut le voir dans le Tableau 3.2. Les orbitales frontières montrent que le comportement des phosphaalcènes à polarité inversée se rapproche des phosphures avec deux paires libres sur le phosphore. Cependant, la longueur de la liaison P=C ne laisse pas de doute sur son caractère multiple. En effet, elle mesure 1,71 Å (moyenne des phosphaalcènes : 1,67 Å, longueur de liaison P-C simple : 1,85 Å), c'est-à-dire bien plus courte qu'une liaison simple P-C [162–164]. De

plus, tous les atomes de la molécule sont coplanaires (somme des angles à l'azote et au carbone de 360° et angle $\widehat{\text{HPCH}}$ de $179,99^\circ$) ce qui montre que les liaisons P–C et C–N sont multiples et conjuguées. La longueur de la liaison N–C est de $1,35 \text{ \AA}$ c'est-à-dire significativement plus courte qu'une liaison N–C simple (valeur de référence : $1,487 \text{ \AA}$) mais plus longue que la liaison double C=N d'une imine (valeur de référence : $1,287 \text{ \AA}$). Enfin, l'angle $\widehat{\text{HPC}}$ est de $97,4^\circ$ sur le phosphaalène et de $95,5^\circ$ sur le phosphaalène à polarité inversée, c'est-à-dire significativement moins que les 120° correspondant à une hybridation sp^2 . C'est lié au fait que le phosphore ne s'hybride pas facilement : en effet, l'orbitale s est essentiellement impliquée dans la formation de la paire libre du phosphore. Les orbitales σ ont donc un fort caractère p , et l'angle entre les liaisons est donc proche de 90° (angle entre les orbitales p d'un atome isolé).

3.2.4 Étude de la coordination sur les métaux du groupe IX

La coordination de ces ligands sur Pd^{II} et Pt^{II} ayant déjà été étudiée au laboratoire, l'intérêt s'est porté sur les complexes de métaux du groupe IX. En effet, la chimie de coordination de ces espèces étant peu étudiée et aucun complexe de ces espèces n'étant connu pour catalyser une réaction, l'étude de la coordination sur des métaux riches est intéressante d'autant que ces ligands sont de bons donneurs (le phosphore est riche et comporte une paire libre et l'orbitale π de la double liaison est plus développée sur le phosphore) et la présence d'une orbitale antiliante π^* leur permet quand même d'accepter la rétrodonation. Accessoirement, le couplage entre le rhodium, qui est de spin $S=1/2$ à 100 % et le phosphore est un outils intéressant car il permet de suivre la coordination du métal sur le phosphore en RMN ^{31}P .

3.2.4.1 Coordination sur $[(\text{diene})\text{RhCl}]_2$: formation de **3.2a** et **3.2b**

La réaction entre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ **3.1a** à température ambiante et un demi-équivalent de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ conduit à un équilibre 1 : 1 entre le ligand libre (singulet à $\delta=81 \text{ ppm}$ en RMN ^{31}P) et le complexe **3.2a** (doublet à $\delta=38 \text{ ppm}$ et $^1J_{\text{Rh-P}}=165 \text{ Hz}$ en RMN ^{31}P) dans le dichlorométhane (SCHÉMA 3.21, voir aussi B.3 page 195). Dans le THF et dans le toluène, seul le ligand libre est visible. En revanche, la réaction entre $\text{MesP}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ **3.1b** et un demi-équivalent de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (c'est-à-dire un équivalent de rhodium par ligand) dans le dichlorométhane est immédiate et totale pour donner le complexe **3.2b**. C'est donc ce ligand qui sera utilisé par la suite.

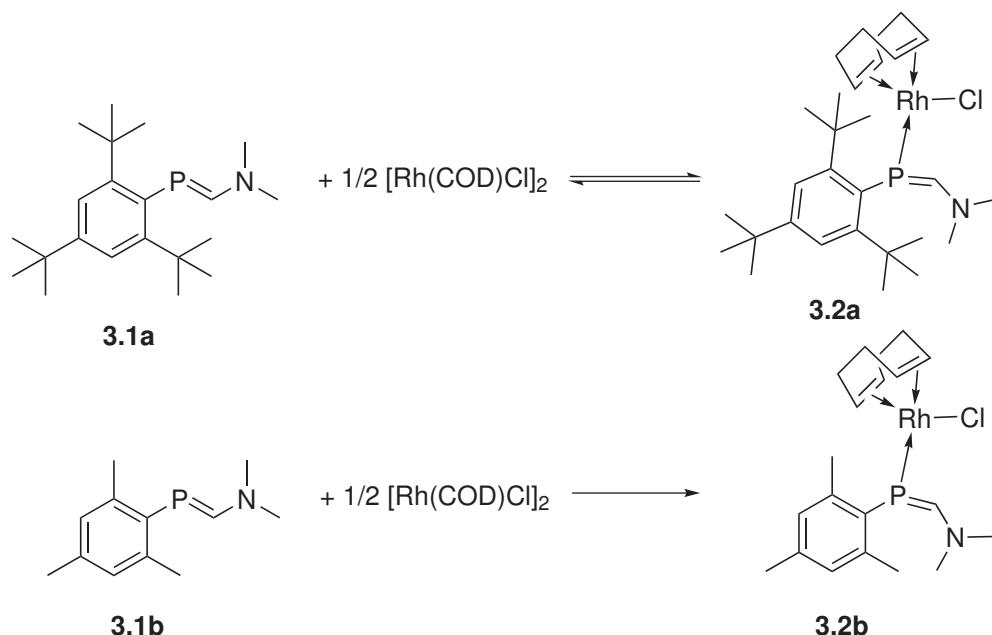


Schéma 3.21. Réaction entre les ligands phosphaalcènes à polarité inversée **3.1a** et **3.1b** et $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$: l'espèce **3.2a** donne lieu à un équilibre alors que la formation de **3.2b** est totale

Le complexe **3.2b** est facilement identifié en RMN ^{31}P , à la fois par le changement de déplacement chimique qui passe de $\delta=32,0$ ppm à $\delta=24,2$ ppm mais surtout par le changement de multiplicité qui passe d'un singulet à un doublet avec une constante de couplage $^1J_{\text{Rh-P}}=149$ Hz. Contrairement au ligand **3.1b**, le complexe **3.2b** n'est que peu soluble dans l'éther de pétrole : on peut donc aisément laver un éventuel excès de ligand. Par rapport au ligand libre **3.1b**, l'hydrogène $\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{N}$ est déplacé de $+0,47$ ppm en RMN ^1H (de $\delta=8,04$ à $\delta=8,51$ ppm). La constante de couplage $^2J_{\text{P-H}}$ passe de 15 Hz à 23 Hz. De plus, les deux groupes méthyles $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sont différenciés après coordination sur le métal : le ligand **3.1b** ne comporte d'un seul signal à $\delta=2,51$ ppm avec $^4J_{\text{P-H}}=4$ Hz, alors que le complexe **3.2b** comporte deux signaux distincts à $\delta=3,15$ ppm avec $^4J_{\text{P-H}}=6$ Hz et $\delta=2,39$ ppm avec $^4J_{\text{P-H}}=4$ Hz. Les signaux des $\text{HC}=\text{CH}$ du COD sont différenciés suivant que ceux-ci sont en *trans* ($\delta=4,88$ ppm, bs) ou en *cis* du phosphore ($\delta=3,02$ ppm, bs), conséquence de la géométrie plan-carrée du complexe. Ceci est confirmé par la RMN ^{13}C où les $\text{C}=\text{C}$ en *cis* du phosphore ont un signal en doublet ($\delta=73,4$ ppm, $^1J_{\text{C-Rh}}=13$ Hz) correspondant au couplage C-Rh , alors que ceux en *trans* ont un signal en doublet de doublets ($\delta=94,6$ ppm, $^1J_{\text{C-Rh}}=14$ Hz, $^2J_{\text{C-P}}=10$ Hz). Un monocristal a pu être obtenu par diffusion d'éther de pétrole dans une solution du complexe **3.2b** dans le dichlorométhane. La structure cristallographique a ainsi été obtenue.

Détails de la structure de 3.2b Le rhodium est coordonné en η^1 sur le phosphore. L'azote est positionné en *Z* par rapport au groupe mésityle sur la liaison $\text{P}=\text{C}$. La somme des angles sur le phosphore est de $344,74^\circ$, ce qui montre qu'il est partiellement pyramidal. Cela montre que le phosphore coordonné se comporte comme un phosphure,

puisque malgré la coordination, il comporte une paire libre, contrastant avec le comportement des complexes η^1 de phosphaalcènes normaux dont la planéité du phosphore est parfaite [105]. La somme des angles sur l'azote est de $359,65^\circ$. Cela traduit une parfaite délocalisation de la paire libre de l'azote. Le carbone comportant un hydrogène dont le positionnement est en partie arbitraire, la somme des angles n'est pas significative sur cet atome. L'angle $\widehat{\text{C}_{\text{Mes}}\text{PC}}$ est de $110,15^\circ$. Cela montre que l'orbitale s participe à la formation des liaisons σ , contrairement au cas du ligand isolé. La liaison $\text{P}=\text{C}$ mesure $1,732 \text{ \AA}$. Elle est donc un peu plus longue que sur le ligand libre ($1,71 \text{ \AA}$) mais reste beaucoup plus courte qu'une liaison simple $\text{P}-\text{C}$ ($1,85 \text{ \AA}$) [162–164]. Le caractère double de la liaison $\text{P}=\text{C}$ n'a donc pas disparu et le complexe n'est pas un pur phosphore. La liaison $\text{C}=\text{N}$ mesure $1,319 \text{ \AA}$, elle est donc significativement plus courte qu'une liaison simple $\text{C}-\text{N}$ (valeur de référence : $1,487 \text{ \AA}$) et que dans le ligand libre ($1,35 \text{ \AA}$) et se rapproche de la valeur d'une liaison $\text{C}=\text{N}$ d'imine (valeur de référence : $1,287 \text{ \AA}$). Cela s'explique par le fait que si la liaison $\text{P}=\text{C}$ s'affaiblit, le carbone récupère de la densité avec l'azote (FIGURE 3.1).

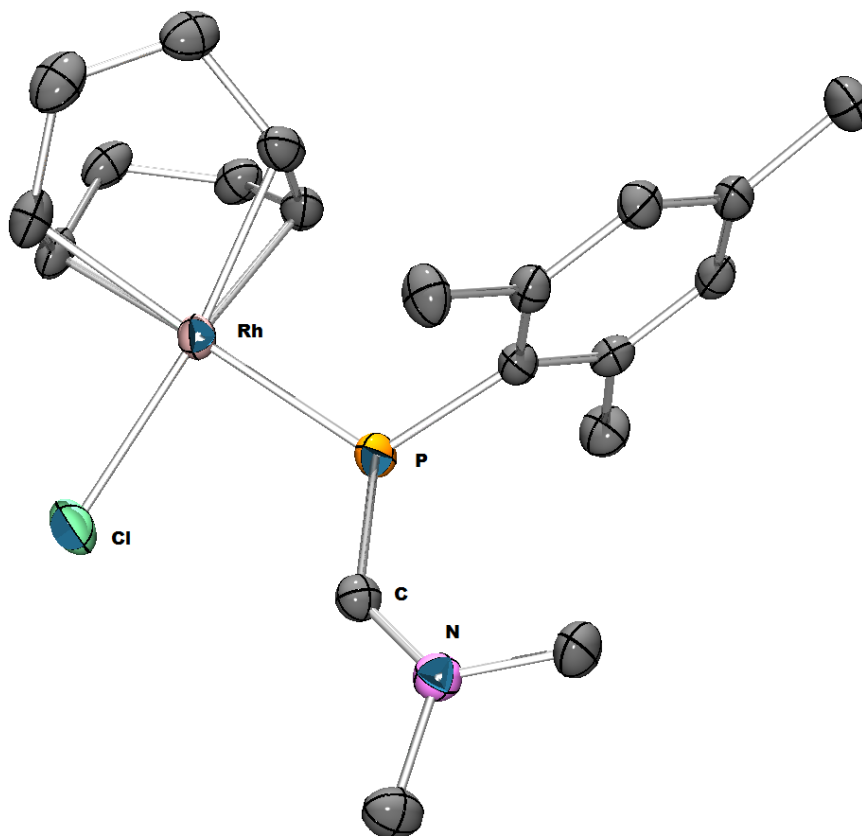


Figure 3.1. Structure du complexe $\text{MesP}=\text{CN}(\text{CH}_3)_2\text{-Rh}(\text{COD})\text{Cl}$ **3.2b** : $\text{P}=\text{C}=1,732(2)$ Å, $\text{C}=\text{N}=1,319(2)$ Å, $\text{P}-\text{C}_{\text{Mes}}=1,832(2)$ Å, $\text{P}-\text{Rh}=2,3346(5)$ Å, $\angle \text{C}_{\text{Mes}}\text{PC}=110,15(7)^\circ$, $\angle \text{C}_{\text{Mes}}\text{PRh}=118,60(5)^\circ$, $\angle \text{ClRhP}=90,55(2)^\circ$, les hydrogènes ont été ôtés pour la lisibilité (sauf celui du $\text{P}=\text{C}(\text{H})-\text{N}$)

3.2.4.2 Déshalogénation, coordination μ^2 : formation de **3.3**

Afin de libérer un site de coordination pour permettre une métallacyclisation ou pour augmenter la réactivité du complexe **3.2b**, celui-ci a été traité avec AgBF_4 afin d'arracher le chlore par précipitation de AgCl , l'anion BF_4^- n'étant pas coordonné. L'ajout d'un équivalent d'argent à une solution du complexe **3.2b** dans le dichlorométhane ne donne pas une réaction propre et une durée de réaction trop longue conduit à une dégradation complète du complexe probablement par oxydation du ligand par Ag^+ . Afin d'obtenir un produit propre, une durée de réaction d'une à deux heures à l'abri de la lumière suivie d'une filtration sur célite sont nécessaires pour éviter l'oxydation (SCHÉMA 3.22). La formation de sous-produits n'est pas totalement évitée (produit d'oxydation, signaux mal définis), mais le produit formé **3.3** n'étant que peu soluble dans le THF, il peut être obtenu pur par précipitation au THF du produit en solution concentrée dans le

dichlorométhane puis filtration. Le produit est alors obtenu sous forme d'un solide lie-de-vin avec un rendement de 35 % (voir B.3 page 195).

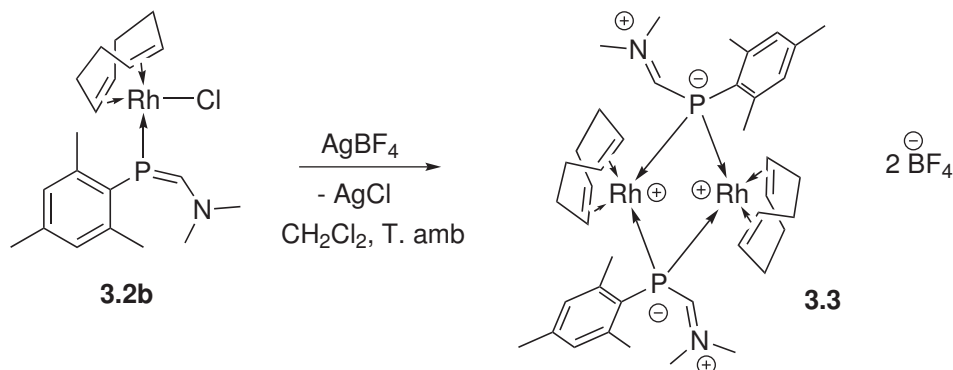


Schéma 3.22. Réaction de déshalogénéation du complexe de rhodium-COD par AgBF_4 : formation du dimère **3.3** avec un rendement faible de 35 %

Le spectre en RMN ^{31}P du produit **3.3** est un triplet à $\delta = -42,2$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}} = 89,9$ Hz (c'est-à-dire une très nette diminution par rapport au 149 Hz du complexe précédent **3.2b** et une variation du déplacement chimique de $-66,4$ ppm). La structure du spectre montre que le phosphore couple avec deux atomes de rhodium équivalents, ce qui indique la formation d'un dimère où le phosphore se comporte comme un phosphore : il ne peut coordonner un atome en η^1 et l'autre en η^2 avec un spectre RMN en triplet car les constantes seraient alors différentes. La faible constante de couplage $J_{\text{P-Rh}}$ montre d'ailleurs une diminution de l'interaction du P avec les Rh qui est cohérente avec le passage d'une coordination η^1 à μ^2 . De plus, le spectre RMN ^1H ne montre aucune différence entre les deux doubles liaisons du COD (singulet large à 5,37 ppm) ce qui signifie que les deux doubles liaisons ont un phosphore en *trans*. C'est aussi le cas des carbones des liaisons $\text{C}=\text{C}$ du COD dont le signal est un doublet large à $\delta = 91$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{C-Rh}} = 23$ Hz.

3.2.4.3 Utilisation du précurseur $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$: formation de **3.4**

La stabilité du produit à l'état solide et le rendement n'étant pas excellents, un autre précurseur de rhodium a été utilisé : $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$. La coordination sur le ligand **3.1b** se fait de la même manière que dans le cas du précurseur précédent avec un résultat similaire : on forme un complexe η^1 (**3.4**) par réaction de deux équivalents de ligand sur $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ (soit un équivalent par atome de rhodium) (SCHÉMA 3.23, voir B.3 page 195).

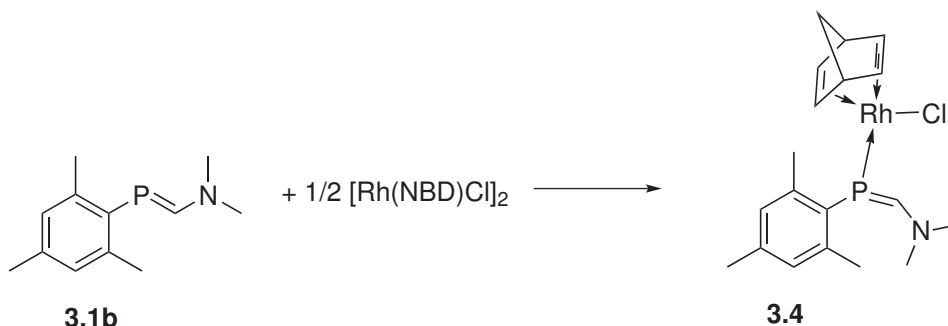


Schéma 3.23. Réaction entre $\text{MesP}=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_3$ **3.1b** et $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$: formation de **3.4**

Le signal en RMN ^{31}P du complexe **3.4** est un doublet à $\delta=31,8$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 161 Hz. Le spectre est donc similaire à celui obtenu avec $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. La purification est également similaire (lavage à l'éther de pétrole). Les groupes méthyles liés à l'azote sont également différenciés : doublet à $\delta=3,12$ ppm et $^4J_{\text{P-H}}=5$ Hz pour l'un et doublet à $\delta=2,40$ ppm et $^4J_{\text{P-H}}=3$ Hz pour l'autre. Les doubles liaisons du NBD sont différenciées : singulet large à $\delta=4,53$ ppm pour les $\text{HC}=\text{CH}$ en *trans* du P et singulet large à $\delta=3,68$ ppm pour les $\text{HC}=\text{CH}$ en *cis* du P ; multiplet à $\delta=70,6$ ppm pour les $\text{C}=\text{C}$ en *trans* du P et multiplet à $\delta=54,2$ ppm pour les $\text{C}=\text{C}$ en *cis* du P. La déshalogénéation du complexe **3.4** se fait dans des conditions similaires à celles utilisées pour générer **3.3**, avec également la formation d'un dimère **3.5** comportant des phosphores μ^2 . Le signal en RMN ^{31}P est un triplet aussi à $\delta=-36,1$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 97,2 Hz comparable au cas du COD. Comme dans le cas précédent, les deux doubles liaisons du NBD ne sont pas différenciées en RMN ^1H : elles sortent en doublet à $\delta=5,06$ ppm avec une constante de couplage $^2J_{\text{H-Rh}}$ et sous forme de singulet large à $\delta=69,0$ ppm en RMN du ^{13}C . Cependant, le complexe formé est plus insoluble encore dans le THF qu'avec le COD, ce qui rend sa purification plus efficace. Le rendement obtenu est de 53 % et le produit est bleu-vert foncé (SCHÉMA 3.24, voir B.3 page 195).

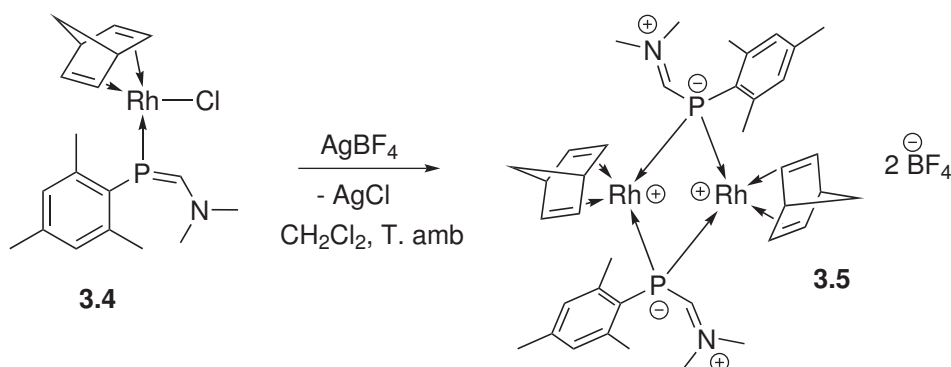


Schéma 3.24. Réaction de déshalogénéation du complexe de rhodium-NBD **3.4** par AgBF_4 : formation de **3.5** avec un rendement moyen de 53 %

3.2.4.4 Rajout d'un ligand, coordination η^1 : formation de **3.6** et de **3.11**

La formation d'un dimère empêche aux complexes **3.3** et **3.5** d'avoir un site de coordination libre, il est donc beaucoup plus stable qu'un complexe à 14 électrons. Afin d'étudier la réactivité des complexes, et notamment comment un ligand à $2e^-$ (qui pourrait éventuellement être un substrat dans une réaction catalytique) peut casser les dimères, deux expériences ont été réalisées : un équivalent de **3.1b** par rhodium a été rajouté aux dimères **3.3** et **3.5** en suspension dans le dichlorométhane à température ambiante pour former **3.11** et **3.6**. Les solutions redeviennent limpides et de couleur orange-brun (SCHÉMA 3.25, voir B.3 page 195).

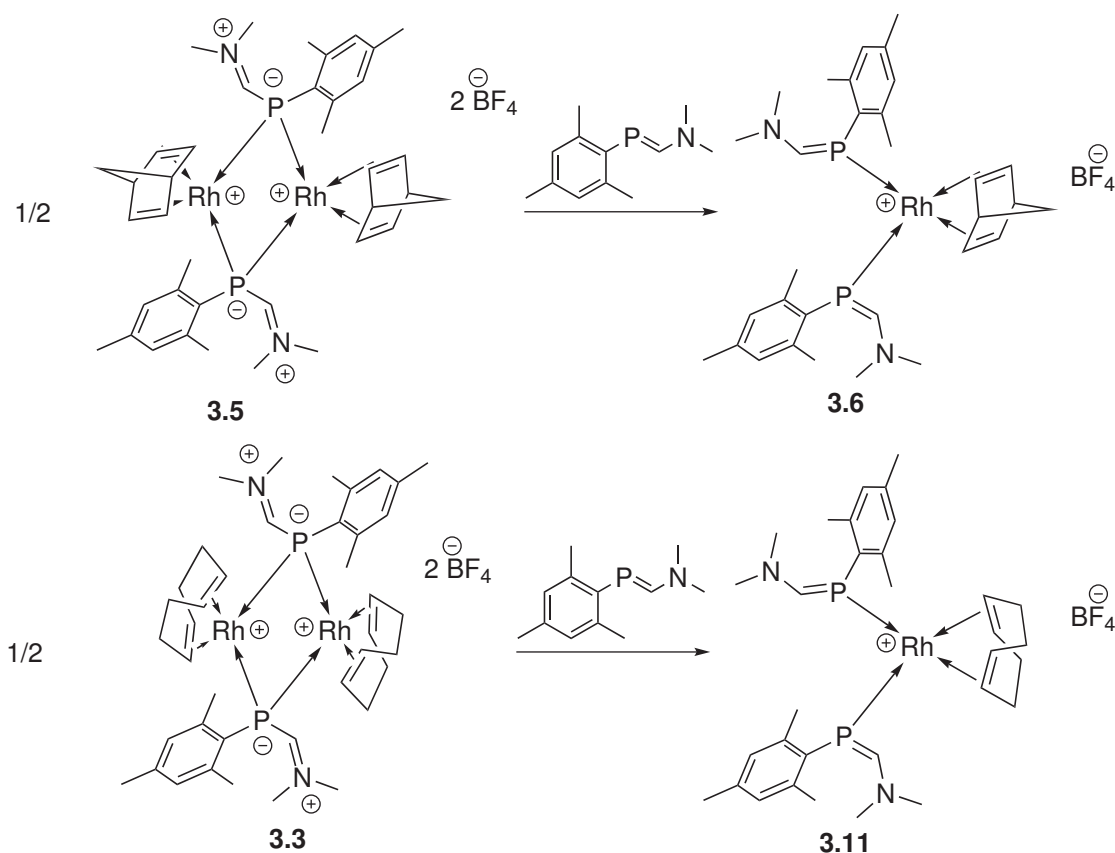


Schéma 3.25. Ajout d'un second équivalent de ligand **3.1b** par métal sur les dimères dicationiques **3.5** : cassage du dimère et formation de **3.6**

Le spectre RMN ^{31}P de **3.6** est un singlet large à $\delta=32,0$ ppm dans le cas du NBD et un doublet à 37,6 ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}}=148,1$ Hz dans le cas de **3.11**. Dans ce dernier cas, la constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}}$ est comparable à celle du complexe η^1 chloré, ce qui confirme le fait que le ligand est coordonné aussi en η^1 . Les déplacements chimiques sont aussi similaires à ceux des complexes chlorés **3.3** et **3.5**. Il n'y a pas non plus de différence entre les doubles liaisons des diènes : singlet large à $\delta=3,73$ ppm dans le cas de **3.6** et singlet large à 3,89 ppm dans le cas de **3.11** pour la RMN ^1H et multiplet à $\delta=64,7$ ppm dans le cas de **3.6** et singlet large à 92,3 ppm

dans le cas de **3.11** pour la RMN ^{13}C . Cela confirme la structure des complexes avec un diène par rhodium et deux phosphaalcènes à polarité inversée. Une réaction similaire a été observée en faisant réagir le complexe **3.5** avec un équivalent de triphénylphosphine (SCHÉMA 3.26, voir B.3 page 195) pour former **3.7**. Dans ce cas les deux ligands n'étant plus identiques, on observe deux doublets de doublets avec des couplages $^1J_{\text{P-Rh}}$ de 157 Hz pour le phosphaalcène et de 161 Hz pour la phosphine. Le couplage $^2J_{\text{P-P}}$ est de 34 Hz. L'ajout d'un ligand permet donc de séparer le dimère et de tirer parti du site de coordination libéré par la deshalogénéation.

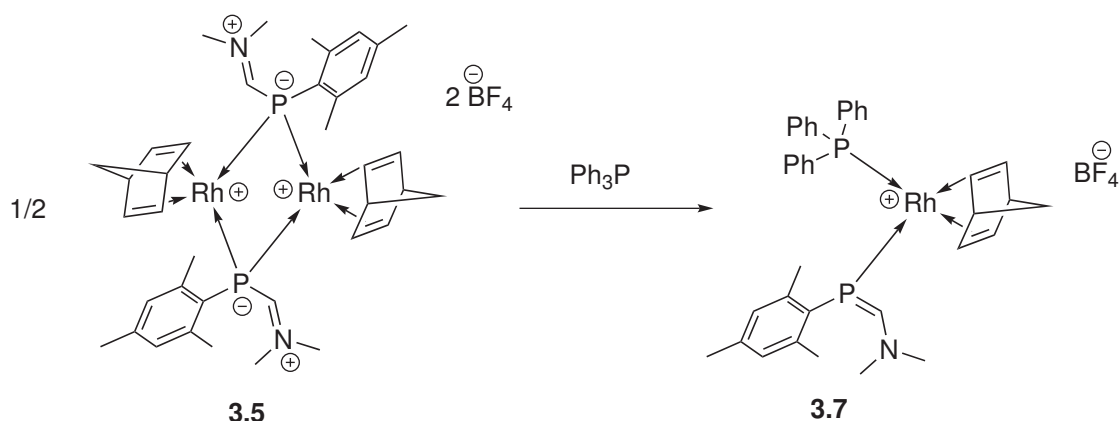


Schéma 3.26. Ajout d'un équivalent de triphénylphosphine par métal sur le dimère dicationique **3.6** : cassage du dimère et formation de **3.7**

3.2.4.5 Réaction du dimère **3.5** avec $\text{C}\equiv\text{O}$: formation de **3.8**

L'ajout d'une phosphine ou d'un autre équivalent de phosphaalcène à polarité inversée permet de séparer le dimère **3.5**. On peut donc se demander si d'autres types de ligands sont capables de séparer ce dimère afin d'en augmenter la réactivité et/ou d'y coordonner un éventuel substrat. Le monoxyde de carbone est un ligand de type L, capable d'accepter la rétrodonation du métal. Par ailleurs, c'est aussi un réactif classique de réactions catalysées par les complexes de rhodium, comme l'hydroformylation des oléfines. Le complexe dimère **3.6** a été exposé à une atmosphère de monoxyde de carbone à l'aide d'une boudruche. Le complexe passe alors du bleu-vert foncé à un rouge profond, en restant peu soluble y compris dans le dichlorométhane. La couleur foncée et la solubilité indique que le complexe ainsi obtenu est toujours un dimère, ce qui sera confirmé notamment par la RMN ^{31}P (SCHÉMA 3.27, voir B.3 page 195). Le spectre est en effet toujours un triplet, mais son déplacement chimique est alors à $\delta = -91,0$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}} = 77,8$ Hz. Une fois isolé, (lavage à l'éther de pétrole), le complexe ne présente en RMN ^1H plus de trace du norbornadiène. Le diène a donc été remplacé dans la sphère de coordination du métal par deux monoxydes de carbone, mais cela ne conduit pas à la séparation du dimère. Par ailleurs, le blindage plus important du signal phosphore et la constante de couplage plus faible entre le rhodium et le phosphore laissent à penser que le phosphore est plus riche en électron et moins lié au

rhodium. Le motif en triplet montre une fois de plus que le phosphore est coordonné au deux rhodium de façon équivalente.

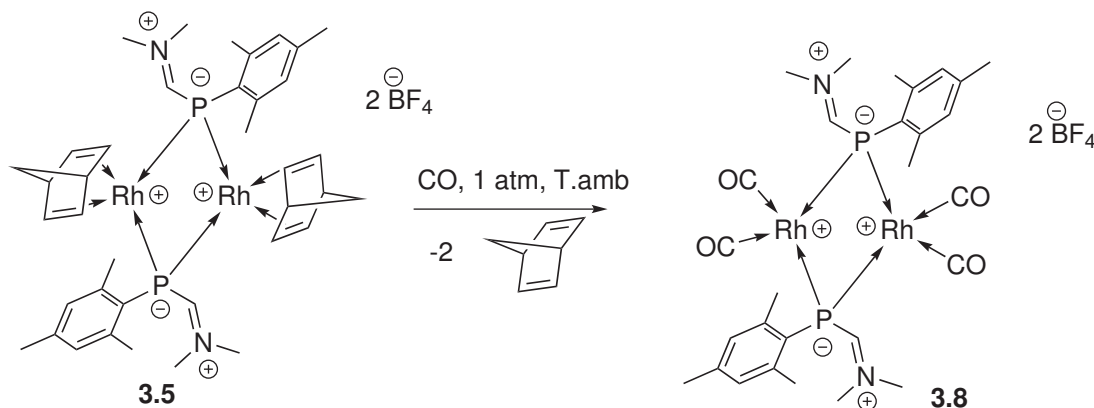


Schéma 3.27. Substitution des ligands norbornadiène de **3.5** par le monoxyde de carbone : formation de **3.8**

3.2.4.6 Bilan des expériences

Les expériences sur les complexes de rhodium ci-dessus montrent que les phosphaalcènes à polarité inversées peuvent coordonner le rhodium selon deux modes de coordination, avec la formation de complexes pontant pour stabiliser les formes déficitaires en électrons. Ceci est particulièrement intéressant pour une éventuelle application en catalyse : un fragment déficitaire peut être généré facilement. Le dimère est ensuite facilement cassé par ajout d'un ligand.

3.2.5 Calculs théoriques

La différence de comportement entre le monoxyde de carbone et les ligands phosphorés, ainsi que l'alternance de comportement entre un phosphore et un phosphaalcène méritent qu'on s'intéresse à ces espèces d'un point de vue théorique, d'autant que malgré de nombreuses tentatives, aucune structure cristallographique n'a pu être obtenue à l'exception de celle décrite au 3.2.4.1. Pour cela, les espèces isolées de la série NBD ont été calculées en DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et en remplaçant les groupes Mes par des groupes Ph (afin d'éviter les problèmes de convergence liés à la rotation des groupes méthyles). Un calcul de fréquence permet de s'assurer d'être bien sur un minimum (absence de fréquence imaginaire). Une décomposition NBO a ensuite été faite sur les structures optimisées afin d'obtenir les charges, indices de liaison ou le caractère *s* des paires libres. Les bases utilisées sont :

- lanl2dz(f) sur le rhodium (avec le pseudo potentiel associé) ;
- 6-31+G* pour les atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène, de chlore, les carbones *ipso* du groupe phényle, les carbones liés au rhodium et le carbone entre l'azote et le phosphore et son hydrogène ;
- 3-21G* sur les autres carbones et hydrogènes.

Les coordonnées des atomes des espèces calculées, les premières fréquences, les énergies et charges NBO sont reportées dans l'annexe D.

3.2.5.1 Ligand libre : modèle de 3.1b

Le modèle du ligand libre a été optimisé en utilisant les bases et la fonctionnelle citées ci-dessus au 3.2.5. La structure optimisée du ligand est conforme à la prédiction faite à partir du phosphaalcène à polarité inversé parent. La configuration de la liaison $P=C$ est *E*, avec le groupe phényle en *trans* de l'azote, comme on peut s'y attendre pour des raisons stériques notamment (FIGURE 3.2).

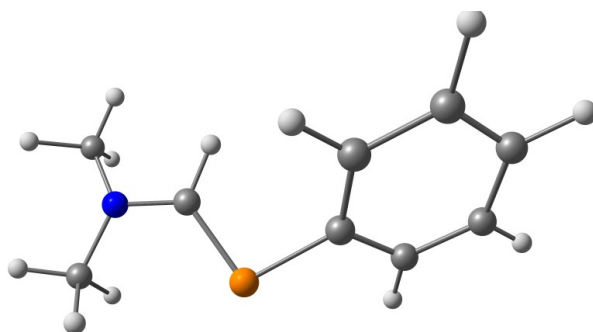
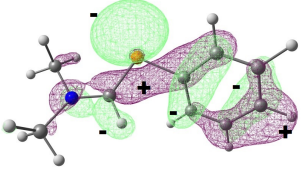
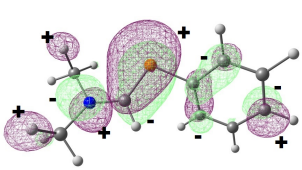
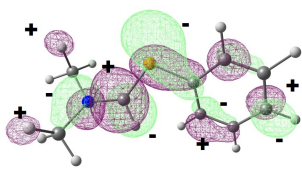


Figure 3.2. Structure optimisée du ligand libre : $P=C=1,72$ Å, $C-N=1,35$ Å, $\widehat{CPC}=98,9^\circ$, $CP=CH=6,8^\circ$

Le phosphore porte une charge de $0,42 e$, le carbone sur la double liaison $P=C$ porte une charge de $-0,34 e$ et l'azote une charge de $-0,44 e$. La charge à l'azote est nettement moins marquée que dans le cas du phosphaalcène à polarité inversée parent et celle au phosphore plus marquée. Les sommes des angles sont de $356,2^\circ$ à l'azote et $360,0^\circ$ au carbone. L'angle \widehat{CPC} est de $98,9^\circ$ et l'angle dièdre $\widehat{CP=CH}$ est de $6,8^\circ$. La liaison $P=C$ mesure $1,72$ Å avec un indice de Wiberg de $1,55$, la liaison $C=N$ mesure $1,35$ Å avec un indice de Wiberg de $1,22$. Ces valeurs sont conformes à celles du premier modèle (3.2.3 97), c'est-à-dire que les deux liaisons sont sensiblement plus courtes qu'une liaison simple, et plus longues qu'une liaison double. Le carbone est parfaitement plan, mais l'azote est légèrement pyramidal. Les orbitales frontières sont conformes également : la HO-1 étant la paire libre du phosphore ($E=-0,2457$ u.a.), la HO ($E=-0,1880$ u.a.) étant grosso-modo l'orbitale π de la liaison $P=C$ mais elle est fortement polarisée sur le phosphore, ce qui en fait quasiment une orbitale p pure. La BV est l'orbitale π^* de la liaison $P=C$ ($E=-0,0291$ u.a.) (Tableau 3.4).

Tableau 3.4: Orbitales frontières du modèle de **3.1b**, représentées à 97 % de probabilité

HO-1	HO	BV
		
E=-0,2457 u.a.	E=-0,1880 u.a.	E=-0,0291 u.a.

L'analyse NBO montre que la paire libre du phosphore est composée de l'orbitale s à 65,9 % et de l'orbitale p à 34,1 %. Cette forte participation de l'orbitale s rend la paire peu directionnelle et donc moins apte au recouvrement avec un métal puisqu'une partie significative de cette orbitale est loin du centre métallique. Par ailleurs, cette forte participation de l'orbitale s est liée à la non hybridation du phosphore : les liaisons σ ont des caractères p très marqués (82,9 % p sur le phosphore pour la liaison P–Ar et 81,1 % p sur le phosphore pour l'autre), l'orbitale s se retrouvant alors dans la paire libre. Cela est confirmé par l'angle $\widehat{\text{PCP}}$ qui est bien plus fermé que les 120° correspondant à une hybridation sp^2 pure, les 3 orbitales p étant à 90° les unes des autres. La paire libre de l'azote est à 97,0 % p et peuplée à $1,65 e^-$. Cela montre qu'elle est bien impliquée dans le système π de la molécule, puisque la paire libre d'une amine est sp^3 et donc en principe autour de 25 % s . Ces calculs valident les conclusions qualitatives tirées à partir du modèle simple du phosphaalène à polarité inversée parent.

3.2.5.2 Complexe neutre chloré : modèles de **3.2b** et **3.4**

Cas du NBD : modèle de 3.2b Le complexe de rhodium neutre chloré a été calculé également (3.2.5). La structure plan-carré est classique pour un complexe d^8 à 16 électrons. L'azote et le rhodium sont en *trans* par rapport à la liaison P=C, c'est-à-dire le contraire du ligand libre. Le métal et ses autres ligands étant plus gros que le groupe phényle, cette conformation n'est pas étonnante (FIGURE 3.3).

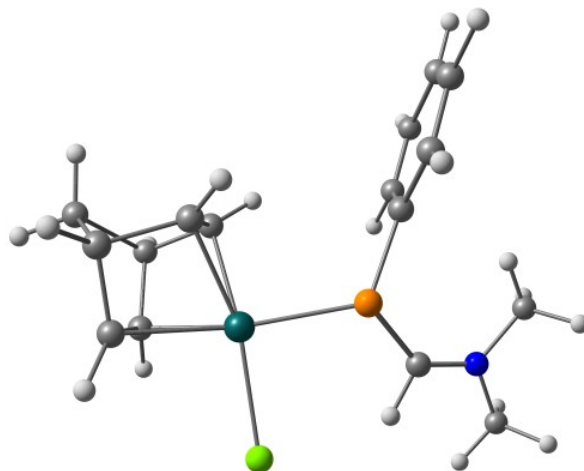


Figure 3.3. Structure optimisée du complexe monomérique chloré : $P=C=1,74 \text{ \AA}$, $C-N=1,33 \text{ \AA}$, $Rh-P=2,36 \text{ \AA}$, $\widehat{CP=CH}=164,8^\circ$

La charge du rhodium est de $-0,21 e$, celle du phosphore $0,64 e$, celle du chlore $-0,48 e$, celle du carbone de la double liaison $P=C$ passe à $-0,24 e$ et l'azote à $-0,40 e$. Le rhodium porte donc un excédent d'électrons, bien qu'il soit formellement Rh^I . Comme on pouvait s'y attendre, le phosphore est appauvri, puisqu'il donne une partie de ses électrons au métal. Le carbone est aussi appauvri. La somme des angles sur le phosphore est de $337,7^\circ$, c'est-à-dire qu'il est nettement pyramidal. De plus, l'angle dièdre $\widehat{CP=CH}$ est de $164,8^\circ$, c'est-à-dire $15,2^\circ$ de différence par rapport à un angle plat. Cela montre que le phosphore a tendance à se comporter comme un phosphore qui localise sa seconde paire libre plutôt que comme un phosphorène qui partage son orbitale p dans une double liaison. La somme des angles sur le carbone est de $359,8^\circ$, et celle sur l'azote de $359,8^\circ$ également. L'azote redevient donc parfaitement plan, ce qui va aussi dans le sens d'un comportement de phosphore, puisque le phosphore localisant d'avantage sa paire disponible, l'azote peut interagir d'avantage avec le carbone. La longueur de la liaison $P=C$ passe à $1,74 \text{ \AA}$ et l'indice de Wiberg à $1,39$, c'est-à-dire qu'elle est légèrement plus longue et plus faible que dans le ligand libre et la liaison $C=N$ passe à $1,33 \text{ \AA}$ et l'indice de Wiberg à $1,33$, c'est-à-dire qu'elle est un peu plus courte et plus forte. Cela confirme le caractère phosphore plus marqué, avec le renforcement de la liaison $C=N$ en parallèle. La liaison $Rh-P$ mesure $2,36 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $0,66$. Elle est donc plus longue que dans le cas d'une liaison avec la triphenylphosphine (moyenne à $2,314 \text{ \AA}$) [162–164]. La décomposition NBO de la structure attribue au phosphore une paire libre (en plus de la liaison $Rh-P$) peuplée de $1,63$ électrons avec un caractère s de $54,6 \%$ (FIGURE 3.4).

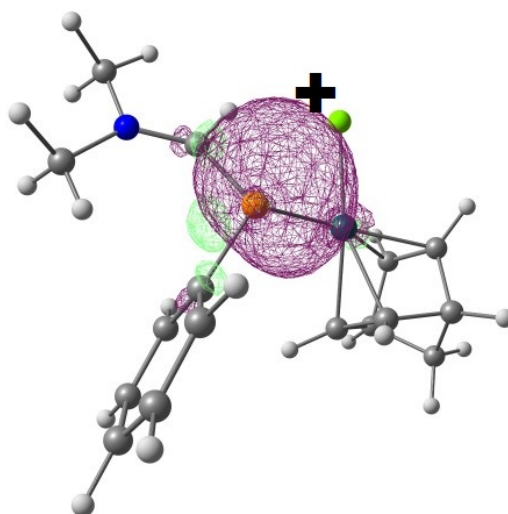


Figure 3.4. Orbitale NBO de la paire libre du phosphore, représentée à 97 % de probabilité

Les orbitales moléculaires HO ($E=-0,1920$ u.a.) et HO-1 ($E=-0,2052$ u.a.) comportent des lobes sur le phosphore correspondant à une paire libre, dans l'axe de la pyramide. La HO-1 n'a qu'un faible caractère π (elle est très peu développée sur le carbone) mais la paire libre interagit avec l'orbitale d_{z^2} du rhodium, ce qui est rendu possible par le fait que l'axe de la pyramide du phosphore ne soit pas parallèle à l'axe de l'orbitale du métal. L'orbitale HO a un caractère π plus marqué que la HO-1, et interagit aussi avec l'orbitale d_{z^2} du rhodium (Tableau 3.5).

Tableau 3.5: Orbitales HO-1 et HO du complexe chloré, représentées à 97 % de probabilité

HO-1	HO
$E=-0,2052$ u.a.	$E=-0,1920$ u.a.

La décomposition NBO montre que le phosphore, l'azote et le carbone de la double liaison P=C comportent tous trois une paire libre pure p peuplée à respectivement 1,63,

1,58 et 0,91 électrons. On note que les 4 électrons du système π sont distribués à égalité entre l'azote et le phosphore, ce qui montre un affaiblissement de la liaison $P=C$ au profit de la liaison $C=N$. On note que la liaison σ_{P-Rh} a un caractère p de 90,4 %. Etant donné que la paire libre du ligand libre avait un caractère s très marqué, cela montre qu'en se coordonnant, le ligand s'adapte au métal. La géométrie et la structure électronique montrent que lors qu'il est coordonné au rhodium, le ligand ne se comporte quasiment plus comme un phosphaalcène : il relocalise sa paire libre et l'indice de la liaison $P=C$ diminue. La liaison $Rh-NBD$ en *trans* du phosphore mesure 2,16 Å (longueur moyenne des liaisons $Rh-C$) avec un indice de Wiberg 0,43 pour une valeur de référence de 2,156 Å [162–164]. La liaison $C=C$ du NBD en *trans* du ligand mesure 1,40 Å avec un indice de Wiberg 1,44 pour une valeur de référence de 1,391 Å. La liaison $Rh-NBD$ en *trans* du chlore mesure elle 2,11 Å avec un indice de Wiberg de 0,52 et la liaison $C=C$ mesure 1,41 Å avec un indice de Wiberg de 1,36. L'influence *trans* du phosphaalcène est donc plus importante que celle du chlore, puisque la liaison $Rh-NBD$ est plus courte en *trans* du chlore que du phosphore et en parallèle la liaison $C=C$ est plus courte en *trans* du phosphore, donc elle donne moins que l'autre.

Cas du COD : modèle de 3.2b Afin de valider l'approche de calcul, le modèle du complexe chloré **3.2b** a également été calculé pour être comparé à la structure obtenue par diffraction des rayons X (Tableau 3.6). La structure est similaire à celle du modèle du complexe chloré **3.4** : c'est-à-dire un complexe plan carré. Les principales valeurs géométriques sont comparées dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.6: Structure expérimentale et calculée du complexe chloré

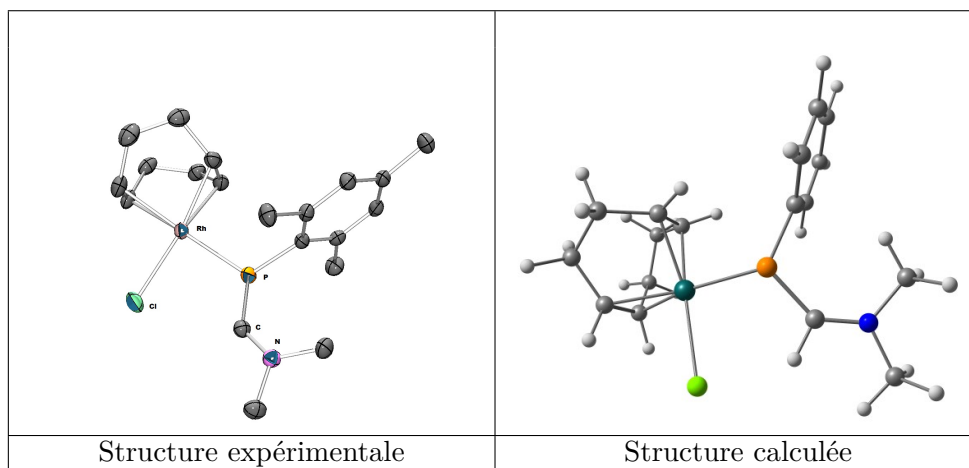


Tableau 3.7: Comparaison des principaux paramètres géométriques des structures calculées et expérimentales

	Structure RX	Modèle calculé
P–Rh	2.3346(5) Å	2.38 Å
Cl–Rh	2.3706(5) Å	2.41 Å
Rh–C _{transP}	2.165(2) Å	2.15 Å
	2.194(2) Å	2.18 Å
Rh–C _{transCl}	2.116(2) Å	2.12 Å
	2.134(2) Å	2.14 Å
P–C _{ipso}	1.832(2) Å	1.84 Å
P=C	1.732(2) Å	1.74 Å
C–N	1.319(2) Å	1.33 Å
N–CH ₃	1.462(2) Å	1.46 Å
	1.463(2)	1.46 Å
C=C _{transP}	1.385(2) Å	1.40 Å
C=C _{transCl}	1.405(3) Å	1.41 Å
ClRhĈ _{transCl}	156.50(5)°	157.7°
	164.16(5)°	163.1°
ClRhĈ _{cisCl}	88.81(5)°	88.4°
	90.57(5)°	91.1°
PRhĈ _{transCl}	89.81(5)°	90.8°
	95.25(5)°	96.0°
PRhĈ _{cisCl}	163.19(5)°	161.9°
	159.76(5)°	160.4°
ClRhP̂	90.55(2)°	89.1°
RhPĈ _{ipso}	118.60(5)°	118.5°
RhP̂=C	115.99(6)°	111.6°
CP̂=C	110.15(7)°	108.7°
P̂=CN	134.9(1)°	137.4°
Somme angles P	344,74°	338,9°
Somme angles N	359,6°	359,9°

La structure calculée est très proche de la structure expérimentale, tant du point de vue des valeurs (les longueurs de liaison sont comparables à 0,05 Å maximum et 5° maximum pour les angles, mais en général autour de 1°) que des importances relatives : la liaison C=C en *trans* du P est plus courte que celle en *trans* du Cl, l'azote est plat et le phosphore pyramidal : le modèle de calcul représente donc bien la structure expérimentale.

3.2.5.3 Dimère dicationique : modèle de 3.5

Les deux atomes de rhodium du dimère sont dans une géométrie plan-carré, mais ne sont pas coplanaires : ils sont reliés par les phosphores pontant, qui ont une géométrie tétraédrique. Le plan bisecteur des plans des rhodium est un plan de symétrie du dimère. Les groupes aryles sont en *cis* des azotes sur les doubles liaisons P=C (FIGURE 3.5).

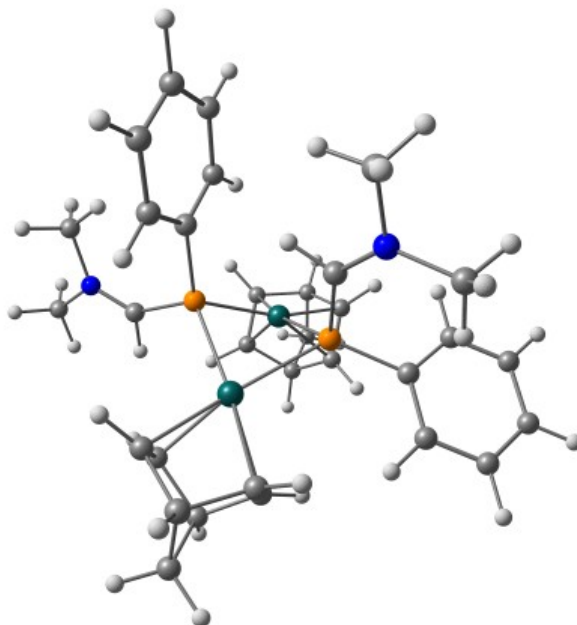


Figure 3.5. Structure optimisée du complexe dimère cationique : $P=C=1,78 \text{ \AA}$, $C-N=1,31 \text{ \AA}$, $Rh-P=2,40 \text{ \AA}$ (valeurs moyennes)

La charge que portent les rhodiums est en moyenne de $-0,33 e$. Comme dans le cas du complexe chloré, bien qu'il soit formellement à l'état Rh^I et que le complexe porte une charge $+$ par métal, le métal est excédentaire en électrons. La charge est donc reportée sur les ligands. La charge moyenne au phosphore est de $0,75 e$. Celles des carbones des doubles liaisons sont de $-0,14 e$ et celles aux azotes sont de $-0,34 e$. Le phosphore et le carbone portent l'essentiel de la charge de positive. La liaison $P=C$ s'allonge encore à $1,78 \text{ \AA}$ et l'indice de Wiberg passe à $1,14$. La liaison $C=N$ s'écourte encore à $1,31 \text{ \AA}$ et l'indice de Wiberg passe à $1,49$. Les liaisons $Rh-P$ mesurent $2,40 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $0,56$. Cette liaison est significativement plus longue qu'une liaison $Rh-P$ où le phosphore est un phosphore pontant puisque dans ce cas la moyenne est à $2,307 \text{ \AA}$. Ces liaisons sont plus faibles que dans le cas du modèle de **3.4**, ce qui n'est pas étonnant puisque le phosphore doit donner à deux atomes plutôt qu'un seul. Ces liaisons restent fortement polarisé sur le phosphore puisque celui-ci concentre 70% de la densité de la liaison selon la décomposition NBO. La NBO montre que la liaison $C=N$ comporte une liaison π peuplée à deux électrons. La structure de Lewis décrite est donc bien celle d'un phosphore. La longueur moyenne des liaisons $Rh-NBD$ est de $2,18 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $0,41$ et la longueur moyenne des liaisons $C=C$ est de $1,40 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $1,44$.

3.2.5.4 Complexe cationique monomère : modèle de **3.6**

Le complexe a une structure classique plan-carré. Les deux phosphorane sont en *cis* l'un de l'autre. Comme sur les autres complexes, l'arène et l'azote sont en *cis* de la double liaison $P=C$, sur les deux phosphorane. La charge du rhodium est de $-0,42 e$.

Bien qu'il soit cationique, c'est le complexe avec la plus grosse densité sur le rhodium de tout ceux de la série (FIGURE 3.6).

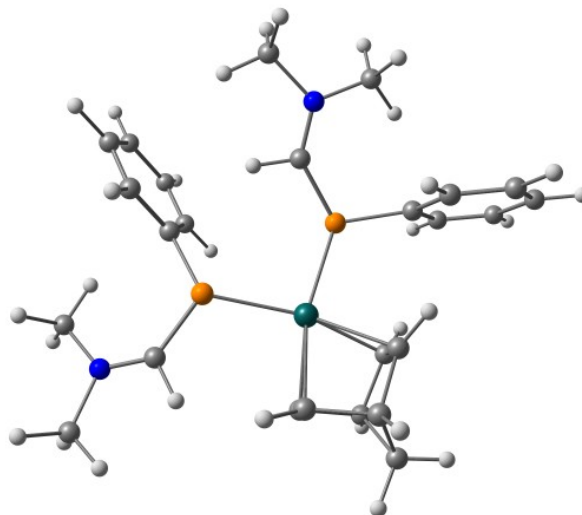
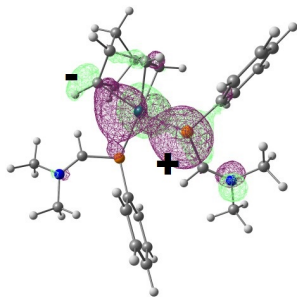
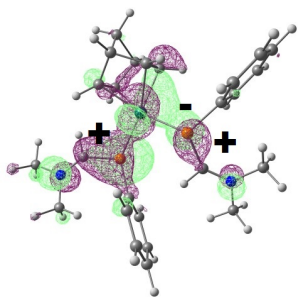
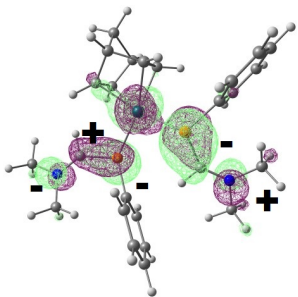


Figure 3.6. Structure optimisée du complexe monomère cationique : $P=C=1,74 \text{ \AA}$, $C-N=1,33 \text{ \AA}$, $Rh-P=2,36 \text{ \AA}$ (valeurs moyennes)

Les phosphores ont une charge moyenne de $0,66 e$, les azotes ont une charge moyenne de $-0,39$ et les carbones de la double liaison $P=C$ ont une charge moyenne de $-0,24 e$. Les charges sont quasiment égales à celles du modèle de **3.4**. Ce n'est pas surprenant puisque le mode de coordination est le même. La longueur moyenne des liaisons $P=C$ est de $1,74 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $1,38$. Les liaisons $C-N$ mesurent en moyenne $1,33 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $1,35$. La longueur moyenne des liaisons $Rh-P$ est de $2,36 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $0,70$. Ces valeurs sont semblables à celles du modèle du complexe neutre chloré **3.4**. Les liaisons $Rh-NBD$ mesurent en moyenne $2,17 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $0,70$. Les liaisons $C=C$ mesurent en moyenne $1,40 \text{ \AA}$ avec un indice de Wiberg de $1,42$. La somme moyenne des angles au phosphore est de 345° ($349,3^\circ$ sur l'un et $342,2^\circ$ pour l'autre), c'est-à-dire qu'ils sont nettement pyramidaux. Les carbones et les azotes sont plans. La différence nette observée entre les deux phosphores est probablement d'origine stérique dans ce calcul puisque la molécule optimisée ne comporte pas d'élément de symétrie transformant un phosphore en l'autre. Globalement ces données sont comparables avec celles du complexe neutre chloré, si ce n'est que le phosphore est moins pyramidal. Les trois orbitales les plus hautes occupées ont sur le phosphore un lobe correspondant à une paire libre, faiblement impliquée dans une liaison π avec le carbone (Tableau 3.8).

Tableau 3.8: Orbitales plus hautes occupées du complexe cationique monomère, représentées à 97 % de probabilité

HO-2	HO-1	HO
		
E=-0,3102 u.a.	E=-0,3083 u.a.	E=-0,2895 u.a.

La décomposition NBO montre que le phosphore le plus pyramidal possède une paire libre avec un caractère *s* de 50,8 % et peuplée à 1,60 électrons. La liaison C=N a une orbitale $\pi_{C=N}$ peuplée de 1,96 électrons, mais elle est fortement polarisée sur l'azote (71,9 %). La liaison Rh-P est polarisée sur le phosphore à 65,6 %, et la liaison à un très fort caractère *p* sur le phosphore : 88,7 %. Sur l'autre phosphaalcène (le moins pyramidal), la décomposition NBO montre la présence d'une orbitale $\pi_{P=C}$ peuplée à 1,91 électrons et fortement polarisée sur le phosphore (63,7 %). L'azote comporte une paire libre peuplée à 1,58 électrons pure *p*. La structure est donc celle d'un phosphore sur un des phosphaalcènes à polarité inversée et celle d'un phosphaalcène sur l'autre. Cependant, géométriquement, les deux ligands sont très semblables. Dans la réalité, la RMN ne permet pas de distinguer les 2 ligands phosphorés.

Cette série de complexe montre que la forme phosphore du ligand prend de plus en plus de poids dans la structure électronique finale du phosphaalcène à polarité inversée, avec un affaiblissement significatif de la liaison P=C. Lorsque le ligand est pontant, la nécessité de dégager deux paires libre ne laisse pas d'autre possibilité de structure.

3.2.5.5 Complexe dimère dicationique tétracarbonyle : modèle de 3.8

La structure du complexe est un dimère avec deux rhodiums plans-carrés avec les deux phosphores pontant entre les deux métaux (FIGURE 3.7). Les deux unités ne sont pas coplanaires et le plan bissecteur est un plan de symétrie de la molécule. Comme dans le cas des complexes précédents, les arènes et les azotes sont en conformation *cis* les uns par rapport aux autres sur les liaison P=C.

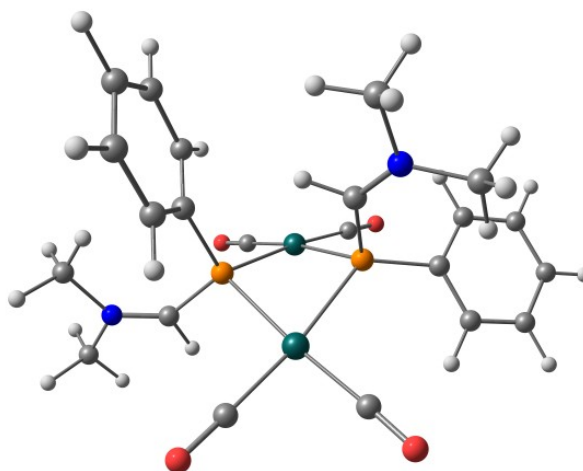
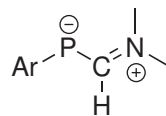


Figure 3.7. Structure optimisée du complexe dimère dicationique tétracarbonyle (modèle de **3.8** : $P=C=1,80$ Å, $C-N=1,30$ Å, $Rh-P=2,41$ Å, $Rh-CO=1,91$ Å (valeurs moyennes)

La charge moyenne des atomes de rhodium est de -0,71. Celle des phosphores est de 0,73 et celle des carbones de la liaison $P=C$ est de -0,11. Les azotes ont une charge moyenne de -0,31. Les rhodiums sont les plus chargés de la série, de même pour les phosphores. Les azotes et carbones sont en revanche ceux qui ont le moins d'excès d'électrons. Cela montre que les ligands donnent massivement aux métaux. La longueur moyenne de la liaison $P=C$ est de 1,80 Å avec un indice de Wiberg de 1,05 et celle des liaisons $C\equiv N$ est de 1,30 Å avec un indice de Wiberg de 1,58. Les liaisons $Rh-P$ mesurent en moyenne 2,41 Å avec un indice de Wiberg de 0,57. Si les caractéristiques de la liaison $P-Rh$ sont semblables à celles du dimère précédent (modèle de **3.5**), la liaison $P=C$ est la plus faible observée et la liaison devient même une liaison simple. La liaison $C=N$ est, elle, quasiment aussi courte qu'une liaison double. La longueur moyenne des liaisons $Rh-CO$ est de 1,91 Å, avec un indice de Wiberg de 0,97. La longueur de référence est de 1,847 Å [162–164]. La longueur moyenne des liaisons $C\equiv O$ est de 1,14 Å avec un indice de Wiberg de 2,23 pour une valeur de référence de 1,145 Å. Les atomes d'azote et les carbones des liaisons $P=C$ sont plans, ce qui corrobore la présence d'une liaison multiple entre ces atomes. La décomposition NBO montre que les liaisons $Rh-P$ sont fortement polarisées sur le phosphore : 74 % en moyenne et peuplées de 1,74 électrons. La liaison π_{N-C} est polarisée sur l'azote à 67 % et peuplée à 1,97 électrons. La structure du ligand est donc bien celle d'un phosphure.

3.2.5.6 Conclusion sur les calculs théoriques

Les calculs montrent que le ligand phosphaalène à polarité inversée se comporte comme un phosphure, avec une orbitale $\pi_{P=C}$ ayant un coefficient important sur le phosphore, si bien qu'elle se comporte presque comme une orbitale n_p . Le carbone et l'azote sont plans, ce qui est en accord avec une structure de Lewis de type phosphure (SCHÉMA 3.28).

**Schéma 3.28.** Structure de Lewis du ligand

La coordination sur le rhodium met encore en évidence ce caractère phosphore marqué : le phosphore est nettement pyramidal (la somme des angles au P est de $337,7^\circ$) : il devrait être plan si le caractère double de la liaison P=C était marqué. Les phosphores peuvent être pontants en mobilisant deux paires libres. Dans ce cas, évidemment, la liaison P=C a un caractère double très peu marqué (indice de Wiberg de 1,14). Ces ligands pontants sont facilement déplacés (la liaison P–Rh est faible, avec un indice de Wiberg de 0,56 contre 0,66 pour le complexe chloré) par un ligand à deux électrons comme une phosphine ou même un autre phosphaalcène à polarité inversée. Ce ligand est donc potentiellement intéressant pour stabiliser des complexes déficitaires en électrons ($14 e^-$) en formant un pont qui est facilement cassé en présence d'un autre ligand à $2 e^-$. Le fait de remplacer le diène par deux ligands carbonyles (qui appauvrissent le métal par leur capacité forte à accepter la rétrodonation) conduit le phosphore à donner plus au métal et contribue donc à appauvrir la liaison P=C jusqu'à la rendre simple (indice de Wiberg de 1,05). Le Tableau 3.9 récapitule les principales données géométriques calculées et des déplacements chimiques en RMN du $\{^{31}\text{P}\}$ et constantes de couplages $^1J_{\text{P-Rh}}$ de la série des complexes au NBD.

Tableau 3.9: Récapitulatif des principales données géométriques calculées et des données expérimentales de la série de complexes avec un ligand NBD sur le rhodium

P=C	1,72 Å	1,74 Å	1,78 Å	1,80 Å
Wiberg P=C	1,55	1,39	1,14	1,05
P=N	1,35 Å	1,33 Å	1,31 Å	1,30 Å
Wiberg P=C	1,22	1,33	1,49	1,58
$\delta \{^{31}\text{P}\}$	32 ppm	31,8 ppm	-36,1 ppm	91 ppm
$^1J_{\text{P-Rh}}$		161 Hz	97,2 Hz	77,8 Hz

3.3 Tests en catalyse

Parmi les principales applications des catalyseurs homogènes à base de rhodium dans des procédés industriels figurent l'hydroformylation des oléfines, l'hydrogénation des doubles liaisons et l'hydrosilylation des oléfines.

3.3.1 Hydroformylation et hydrogénation

L'hydroformylation des oléfines permet la synthèse d'aldéhydes à partir d'un alcène et de gaz synthèse (mélange équimolaire de dihydrogène et de monoxyde de carbone). On recherche généralement un maximum de produit linéaire, obtenu à partir d'une α -oléfine, produit qui est souvent hydrogéné par la suite en l'alcool correspondant. Industriellement, les conditions typiques pour l'hydroformylation sont une réaction à 100 °C sous 10 à 20 bar. La capacité de production d'aldéhydes par hydroformylation était estimée à 7 millions de tonnes en 2001. Les procédés modernes d'hydroformylation utilisent des catalyseurs du type $[\text{HRhL}_3]$ où L est une phosphine (triphénylphosphine ou triarylphosphine hydrosoluble) ou un phosphite et où l'espèce active est $[\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2]$ (formée *in situ* par déplacement des ligands phosphorés par des ligands carbonyles [1, 183]) (SCHÉMA 3.29).

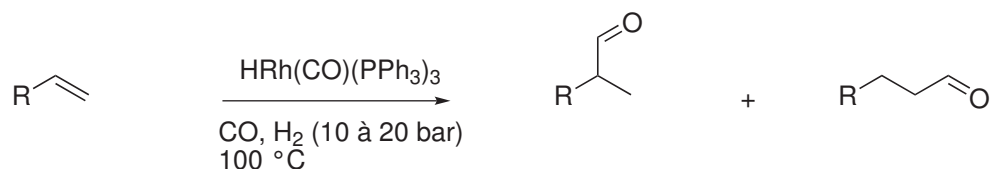


Schéma 3.29. Réaction d'hydroformylation telle que mise en œuvre industriellement : un catalyseur de rhodium est utilisé en présence d'un excès de phosphine, sous pression d'hydrogène et de monoxyde de carbone [1, 183]

Actuellement, les systèmes les plus efficaces (en terme de vitesse de transformation) sont ceux comportant des ligands monophosphites, même si les ligands diphosphites leurs sont préférés pour des questions de sélectivité [184]. Les ligands faiblement σ -donneurs et bons π -accepteurs sont donc les plus efficaces dans cette réaction. De ce point de vue, la présence d'une double liaison $\text{P}=\text{C}$ est intéressante. En effet, la liaison π donne à la paire libre un fort caractère s et la présence d'une orbitale π^* , le rend potentiellement apte à accepter la rétrodonation du métal. Cependant, la présence d'une paire libre sur l'azote rend ces ligands plus donneurs que les phosphaaalcènes normaux. Le complexe dimère dicationique **3.5** a été testé dans cette réaction. Le diène est facilement déplacé par CO pour former un complexe dicarbonyle. De plus le dimère est facilement cassé pour accueillir un ligand supplémentaire, comme un alcène ou une molécule de dihydrogène. Le mécanisme supposé d'une telle transformation (basé sur le mécanisme classiquement admis pour cette réaction [1]) ainsi qu'un mécanisme possible d'initiation de la réaction sont détaillés sur le SCHÉMA 3.30.

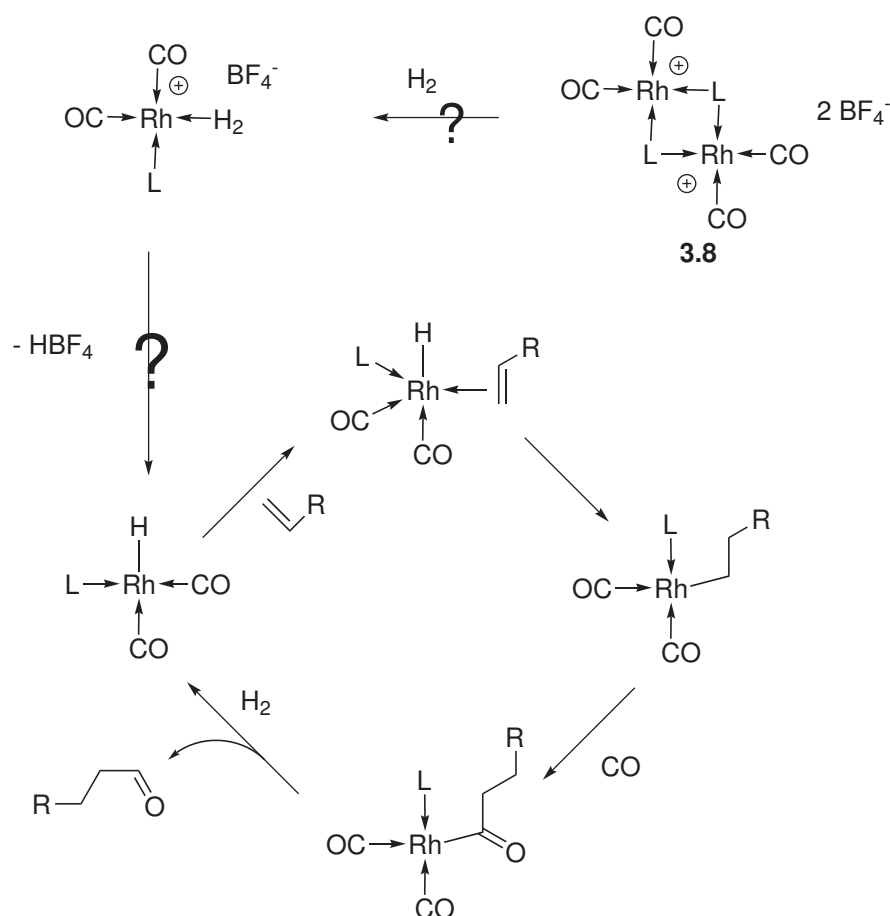


Schéma 3.30. Mécanisme de l'hydroformylation catalysée par les complexes de Rh^{I} et proposition de mécanisme d'initiation sur **3.5** [1]

Initialement, la réaction a été essayée à température ambiante et sous 20 bar de pression (10 bar de CO et 10 bar de H_2) dans le toluène, avec une charge de 0,1 mol% de rhodium par rapport à l'oct-1-ène servant de substrat. L'analyse du brut réactionnel par chromatographie en phase gazeuse ne montre aucune trace des aldéhydes attendus. Afin de s'assurer que le complexe n'est pas réactif, la réaction a été retentée dans des conditions similaires mais avec un autre solvant (CH_2Cl_2) dans lequel le complexe est plus soluble et le substrat a été remplacé par le styrène, qui est très réactif. Même dans ces conditions, l'aldéhyde n'a pas pu être détecté. Avec une charge de 1 mol % et en chauffant à 65 °C pendant 24 h dans le 1,2-dichloroéthane, on ne peut pas non plus hydroformyler le styrène.

Ce complexe a aussi été évalué dans la catalyse d'hydrogénation du styrène, dans l'acétone (où il est facilement soluble) à température ambiante avec une charge catalytique de 1 mol% à température ambiante et sous 1 atm de H_2 , mais une fois de plus, la réaction ne marche pas.

Afin de comprendre ce manque de réactivité, le complexe a été traité par H_2 dans CH_2Cl_2 . La solution devient marron avec la formation d'un précipité insoluble y compris à l'acétone et on n'observe alors plus de signal RMN ^{31}P dans la phase liquide. Il n'est donc

pas étonnant que ce complexe ne soit pas actif.

3.3.2 Réaction avec les silanes

La réaction d'hydrosilylation consiste en l'addition d'un silane comportant au moins une liaison Si–H sur une double liaison C=C (SCHÉMA 3.31).



Schéma 3.31. Réaction d'hydrosilylation entre un silane tertiaire et un alcène

En général, cette réaction est catalysée par des complexes de platine, notamment le catalyseur de Karstedt qui est un dimère de Pt^0 [185] (SCHÉMA 3.32).

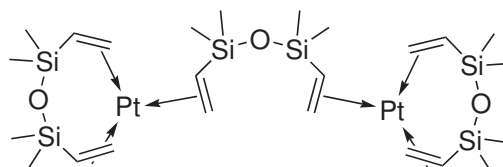


Schéma 3.32. Catalyseur de Karstedt : le complexe comporte deux centres métalliques Pt^0 [185]

Le mécanisme de la transformation implique très probablement la coordination du silane puis l'addition oxydante dans la liaison Si–H suivi de l'insertion 1-2 de l'oléfine dans la liaison Pt–H, et enfin de l'élimination réductrice formant la liaison Si–C. La régiosélectivité est en général de type Karash. Les complexes de rhodium peuvent également être utilisés, notamment, le catalyseur de Wilkinson $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$. Dans ce cas le mécanisme est légèrement différent puisque l'addition 1-2 se fait dans la liaison M–Si et non dans la liaison M–H (SCHÉMA 3.33). Cependant, cela ne change pas le fait que l'addition oxydante dans la liaison Si–H est une étape préliminaire nécessaire [186].

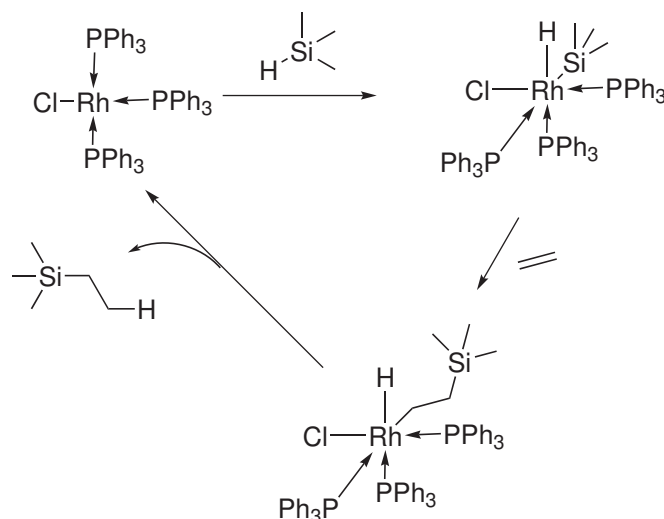


Schéma 3.33. Mécanisme de l'hydrosilylation catalysée au rhodium : l'insertion du rhodium dans la liaison Si–H du silane est une étape indispensable [186]

Afin de tester la possibilité d'utilisation du complexe en hydrosilylation des oléfines, le dimère dicationique **3.5** a été mis à réagir avec deux équivalents (soit un par rhodium) de Et_3SiH . Aucune réaction n'a été observée. Dans le cas du silane PhMe_2SiH , on n'observe pas non plus de changement. Le fait que le complexe ne réagisse pas avec un silane (formation d'un nouveau complexe ou même dégradation liée à l'hydrosilylation du diène) indique qu'il est impropre à catalyser la réaction d'hydrosilylation, d'autant plus que complexe comporte des ligands alcènes qui peuvent éventuellement être hydrosilylés, même dans le cas où la réaction entre le silane et le complexe donnerait un équilibre défavorable à l'insertion dans la liaison Si–H.

3.4 Alkylation du phosphore

3.4.1 Méthylation

La densité électronique plus importante sur les phosphaalènes à polarité inversée par rapport aux phosphaalènes normaux rend l'alkylation du phosphore plus facile. Il est ainsi possible de métyler le phosphore par réaction avec CH_3I en excès dans le THF à température ambiante (SCHÉMA 3.34, voir B.3 page 195). L'excès est alors éliminé sous vide et si nécessaire par lavage à l'éther de pétrole. En effet, contrairement au phosphaalène à polarité inversé **3.1b** qui est un liquide visqueux miscible avec tout les solvants organiques usuels, le produit de méthylation **3.9** est un solide insoluble dans les solvants peu polaires, car c'est une paire d'ions. Dans le dichlorométhane, ce produit sort en singulet à $\delta = -33,3$ ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Ce produit est un précurseur de carbène de Bertrand (phospha-aminocarbène), puisque le phosphore à une coordinance de 3. C'est donc aussi une phosphine. Ce changement important de structure électronique explique la différence de déplacement chimique très importante du phosphore (-89 ppm).

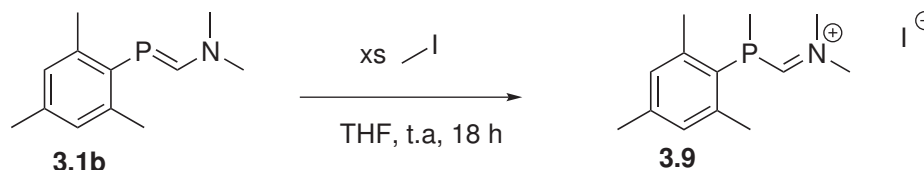


Schéma 3.34. Alkylation du phosphaalcène à polarité inversée **3.1b** sur le phosphore par le iodo-méthane; formation de **3.9**

3.4.1.1 Coordination du produit de méthylation

La coordination du produit de méthylation du phosphaalcène **3.9** sur le précurseur $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ dans le dichlorométhane donne un complexe dont le signal en RMN ^{31}P est un doublet à $\delta = -48$ ppm ($^1J_{\text{P-Rh}} = 140$ Hz) qui n'est pas stable dans le temps (dégradation avec formation de nombreux produits) et dont le ligand est déplacé par l'ajout de triphénylphosphine. La constante de couplage est compatible avec la formation d'une liaison $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$. L'utilisation du précurseur $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ donne lieu à la formation d'un complexe dont le signal RMN ^{31}P est un singulet à $\delta = -6$ ppm dont le ligand est également déplacé par l'ajout de triphénylphosphine. L'absence de couplage entre le phosphore et le rhodium dans le cas du précurseur $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ laisse théoriquement entrevoir plusieurs possibilités : l'insertion dans la liaison C-H pour former un complexe de carbène de Bertrand, la coordination par une autre partie du ligand ou la réaction donne lieu à un équilibre rapide entre le ligand libre et le complexe qui masquent la constante de couplage (SCHÉMA 3.35). La facilité de déplacement du ligand rend cependant peu probable la première hypothèse, d'autant que dans ce cas on ne s'attendrait pas à un comportement différent entre les deux précurseurs. L'absence de signaux RMN ^1H dans la zone des hydrures ($\delta < 0$) vient d'ailleurs le confirmer. L'abstraction d'halogènes (I^- du ligand et Cl^- sur le métal) ne donne pas une réaction propre (oxydation de la phosphine). Aucun des deux complexes formé n'a été isolé.

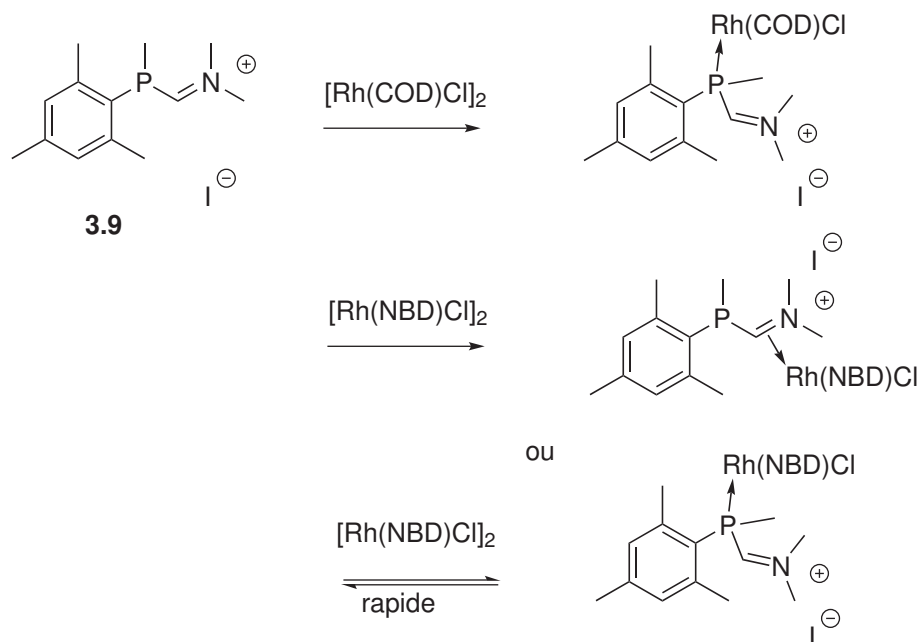


Schéma 3.35. Structures supposées des complexes de rhodium de **3.9** : la faiblesse de l'interaction P–Rh et l'instabilité du complexe ne permet pas de trancher

3.4.2 Alkylation de **3.1b** au diiodométhane : formation de **3.10**

L'alkylation de **3.1b** avec des dihalogénoalcanes comme le diiodopropane avait déjà été essayée au laboratoire par Mézailles mais sans succès car un seul des halogènes était substitué. L'utilisation de diiodométhane a permis d'alkyler deux phosphaaalcènes à polarité inversée pour former **3.10**. La réaction est menée en léger défaut de diiodométhane, afin d'éviter de former le produit de mono-substitution (SCHÉMA 3.36, voir B.3 page 195). Le diiodométhane étant beaucoup moins volatile que l'iodométhane, le milieu est chauffé au reflux du THF une nuit pour amener la réaction au bout. Le produit étant très insoluble (c'est un produit dicationique) dans les solvants apolaires, l'excès de phosphaaalcènes **3.1b** est aisément lavé par précipitation à l'éther de pétrole d'une solution dans le dichlorométhane.

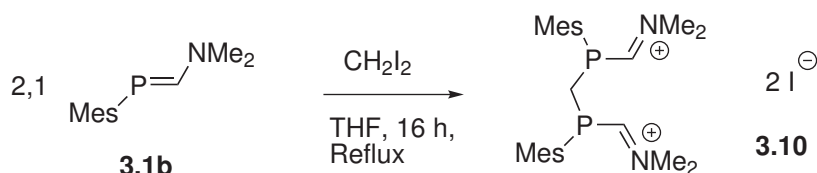


Schéma 3.36. Alkylation au diiodométhane du phosphaaalcène à polarité inversée **3.1b** au niveau du phosphore : formation de **3.10**

Comme dans le cas de la méthylation, les phosphores ont une coordinence de 3 et sont donc des phosphines et des précurseurs de phospho-aminocarbènes de Bertrand. Le déplacement chimique en RMN ^{31}P de $\delta = -30,9$ ppm est semblable au cas produit de

méthylation et correspond lui aussi à une phosphine. Une structure cristallographique de ce produit a été obtenue. Les liaisons $\text{P}-\text{CH}_2$ mesurent $1,8592(1) \text{ \AA}$ c'est-à-dire conforme à la longueur de référence des liaisons $\text{P}-\text{C}$ simples ($1,85 \text{ \AA}$) [162–164]. Les liaisons $\text{P}-\text{C}(\text{H})\text{N}$ mesurent $1,8166(1) \text{ \AA}$, c'est-à-dire un peu plus courte qu'une liaison $\text{P}-\text{C}$ simple et les liaisons $\text{C}-\text{N}$ mesurent $1,2857(1) \text{ \AA}$, c'est-à-dire aussi courte que la longueur de la liaison $\text{C}=\text{N}$ d'une imine ($1,29 \text{ \AA}$). Les phosphores sont nettement pyramidaux puisque la somme des angles de leur liaisons fait $307,75^\circ$. Les azotes sont plans (somme des angles est de $359,97^\circ$). Cette structure confirme que l'alkylation du phosphore génère une phosphine avec un phosphore tricoordonné et des liaisons $\text{P}-\text{C}$ simples (FIGURE 3.8).

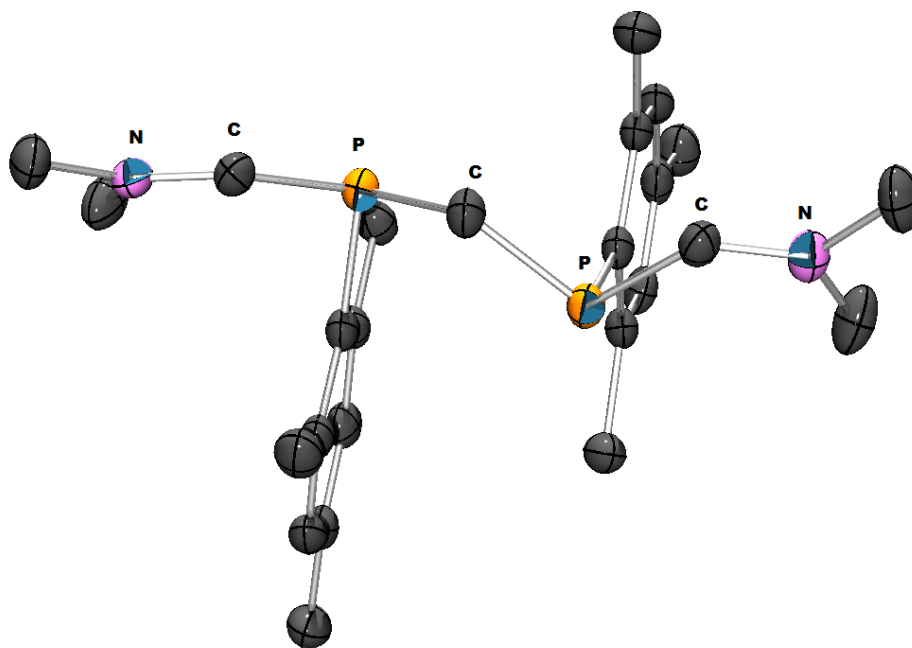


Figure 3.8. Structure du produit **3.10** : $\text{P}-\text{CH}_2=1,8592(1) \text{ \AA}$, $\text{P}-\text{C}(\text{H})\text{N}=1,8166(1) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{N}=1,2857(1) \text{ \AA}$

3.4.2.1 Coordination

La présence de deux fonctions iminium en α des phosphores de **3.10** permet d'envisager la formation de complexes bidentes de carbènes où un métal serait pris en pince entre les deux carbones, formant un cycle à six chaînons. Pour cela deux méthodes peuvent

être envisagées : la déprotonation préalable du ligand puis la coordination sur un métal ou mettre en présence un métal réduit et le ligand pour que le métal déprotonne le ligand en augmentant son degré d'oxydation de deux unités (SCHÉMA 3.37).

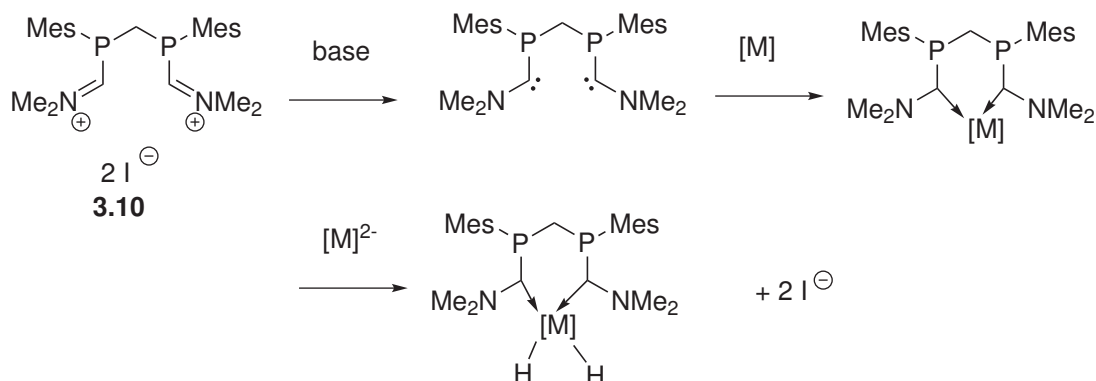


Schéma 3.37. Voies de synthèse a priori envisagées pour obtenir des complexes de dicarbène à partir de **3.10** : déprotonation suivie de complexation, ou réduction des hydrogènes et coordination du métal en une seule étape à l'aide d'un métal réduit

La déprotonation a été effectuée à l'aide de $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{N-Li}$ (2 équivalents) à -80°C dans le THF. Le produit de déprotonation a un signal en RMN ^{31}P en singulet à $\delta = -20$ ppm. Cependant, deux formes sont envisageables suivant que les deux carbènes forment ou non une double liaison C=C (SCHÉMA 3.38). La distinction entre les deux ne peut être faite qu'en RMN ^{13}C car il n'y a pas d'hydrogène sur les carbones en question et le déplacement chimique en RMN du phosphore n'a rien d'exceptionnel. Cependant, comme il s'agit de carbones quaternaires, la sensibilité est mauvaise et on n'arrive pas à les détecter.



Schéma 3.38. Structures possibles du produit de double déprotonation de **3.10** : forme biscarbène ou alcène cyclique

La formation d'un complexe directement par addition oxydante d'un métal réduit dans les liaisons C-H des carbones des iminiums a aussi été tentée. Pour cela, ce ligand a été mis à réagir avec le précurseur $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$, choisi pour sa réactivité. Cependant, on observe que le platine agit comme une base, et on a pu cristalliser dans le pentane un complexe de platine $(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}(\text{H})\text{I}$, qui était la seule espèce phosphorée comportant un couplage $J_{\text{Pt-P}}$. La voie par insertion directe n'a donc pas été plus fructueuse que la déprotonation directe.

3.4.3 Calculs des structures électroniques des produits d'alkylation

3.4.3.1 Structure électronique du produit de méthylation

La structure électronique du produit de méthylation **3.9** a été calculée afin de saisir l'effet de la méthylation sur la paire libre du phosphore. On a utilisé la DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et en remplaçant le groupe Mes par un groupe Ph (afin d'éviter les problèmes de convergence liés à la rotation des groupes méthyles). Un calcul de fréquence permet de s'assurer d'être bien sur un minimum (absence de fréquence imaginaire). Une décomposition NBO a ensuite été faite sur les structures optimisées afin d'obtenir les charges, indices de liaison et le caractère *s* des paires libres. Les bases utilisées sont :

- 6-31+G* pour les atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène, les carbones directement liés au phosphore et l'hydrogène P–C(H)N ;
- 3-21G* sur les autres carbones et hydrogènes.

Les coordonnées des atomes des espèces calculées, les premières fréquences, les énergies et charges NBO sont reportées dans l'annexe D.2. Le phosphore porte une charge de 0,94 *e*, ce qui signifie que la charge est accentuée par rapport au phosphaalcène à polarité inversée. Le carbone entre le phosphore et l'azote porte une charge de -0,15 *e* et l'azote une charge de -0,32 *e*. Le carbone du groupe méthyle porté par le phosphore a une charge de -1,03 *e*. La liaison double C=N est donc peu chargée, mais le phosphore se retrouve particulièrement appauvri. La somme des angles au phosphore est de 315,0°, ce qui montre qu'il est franchement pyramidal. La somme des angles au carbone entre l'azote et le phosphore est de 359,0°, ce qui montre un fort caractère *sp*², et la somme des angles à l'azote est de 359,9°, ce qui montre là aussi un caractère *sp*² et donc que l'azote n'a pas de paire libre localisée sur lui mais est engagé dans une liaison double N=C. La longueur de la liaison C=N est de 1,30 Å, c'est-à-dire quasiment aussi courte que la longueur de la liaison C=N d'une imine (1,29 Å). La longueur de la liaison P–C(N) est de 1,80 Å, c'est-à-dire beaucoup plus longue que dans le cas du phosphaalcène à polarité inversée (FIGURE 3.9).

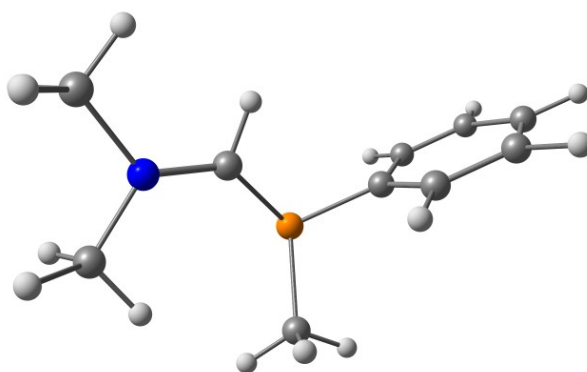
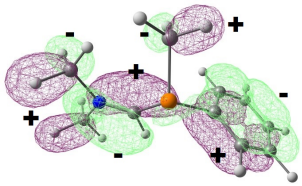
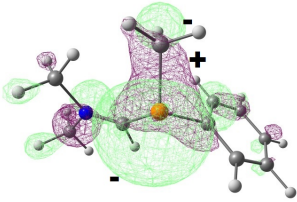
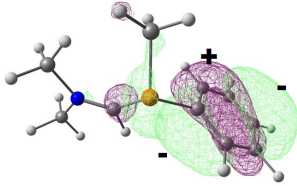
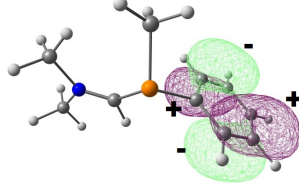


Figure 3.9. Structure du produit d'alkylation du phosphaalcène à polarité inversée par le iodométhane **3.9** : C=N=1,30 Å, P–C(N)=1,80 Å

Les orbitales moléculaires de ce produit montrent que la paire libre du phosphore est essentiellement portée par l'orbitale HO-2 et la liaison $\pi_{C=N}$ par la HO-6 ; la HO et

la HO-1 décrivant le système π du noyau aromatique (Tableau 3.10). Avoir une paire libre profonde en énergie est a priori défavorable pour la coordination, du fait d'un écart énergétique important entre le métal et le ligand. C'est d'ailleurs confirmé par le fait que le ligand est facilement déplacé par la triphénylphosphine. L'analyse NBO montre que la paire libre du phosphore a un caractère s de 46,8 %, c'est-à-dire qu'elle est plus directionnelle que celle du phosphaalcène à polarité inversée. Elle n'est peuplée qu'à 1,77 électrons. La liaison C=N comporte une liaison π_{C-N} polarisée à 68,9 % sur l'azote et peuplée à 1,97 électrons. La structure du produit de méthylation est donc celle d'une phosphine comportant une charge sur le phosphore plutôt importante.

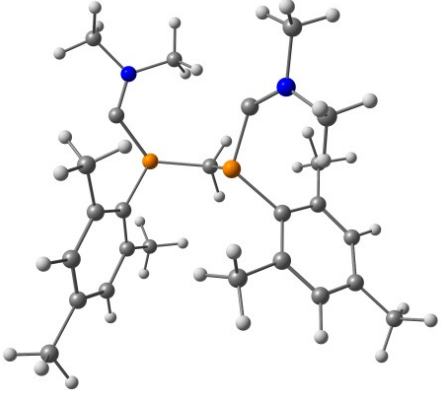
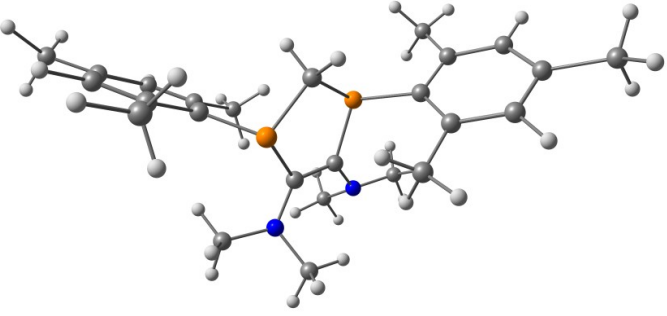
Tableau 3.10: Orbitales plus hautes occupées du produit de méthylation du phosphaalcène à polarité inversé **3.9**, représentées à 97 % de probabilité

HO-6	HO-2	HO-1	HO
			
E=-0,5072 u.a.	E=-0,3985 u.a.	E=-0,3889 u.a.	E=-0,3848 u.a.

3.4.3.2 Produit de déprotonation : comparaison du dicarbène par rapport à l'alcène

Afin d'élucider le problème de la stabilité du dicarbène potentiellement obtenu par déprotonation de **3.10**, les 2 formes (dicarbène et alcène cycliques) ont été calculées afin de comparer leurs énergies respectives. On a utilisé la DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91. Un calcul de fréquence permet de s'assurer d'être bien sur un minimum (absence de fréquence imaginaire). La base utilisée est 6-31+G* pour tous les atomes. Les coordonnées des atomes des espèces calculées, les premières fréquences et les énergies sont reportées dans l'annexe D.

Tableau 3.11: Structure, énergies relatives et première fréquence des deux formes possibles

Dicarbène	Alcène
	
E=0,0 kcal/mol	-67,6 kcal/mol
F=13,3 Hz	F=24,4 Hz

La comparaison des deux espèces par calculs donne une différence d'énergie de 67,6 kcal/mol, c'est-à-dire que la forme cyclique est la seule présente (la combinaison des deux carbènes est très fortement exothermique) (Tableau 3.11). La formation d'un complexe dicarbène par cette voie est donc impossible. Il faudra donc passer par une synthèse indirecte pour obtenir ces espèces.

3.5 Conclusion

L'étude de la coordination des complexes de phosphaalcènes à polarité inversée permet de mettre en évidence un comportement proche d'un phosphore avec deux paires libres accessibles sur le phosphore. Ce comportement peut être intéressant pour stabiliser des espèces déficitaires en électrons par la formation de dimère qui sont facilement déplacées par la suite par d'autres ligands. La coordination d'un ou deux métaux sur le phosphore conduit à l'affaiblissement de la liaison P=C. Ce comportement permet d'envisager la formation de complexes de phosphinidène en utilisant un phosphaalcène dont la liaison serait affaiblie par une donation plus importante de densité (voir SCHÉMA 3.39). Par ailleurs, ces composés sont facilement alkylés par un halogénure d'alkyle pour obtenir des phosphines comportant 3 substituants différents. Ces phosphines sont des précurseurs de carbènes de Bertrand. L'alkylation au diiodométhane permet la formation de diphosphine, dont l'utilisation potentielle comme ligand bis-carbène chélatant mériterait d'être regardée.

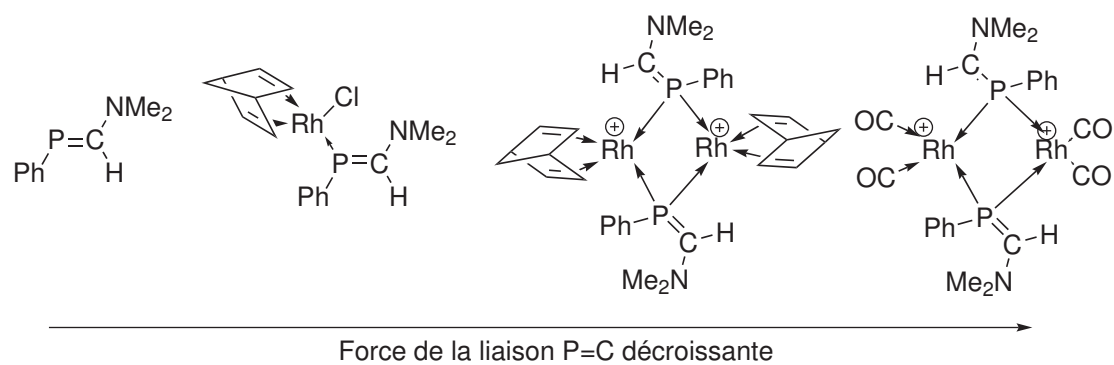


Schéma 3.39. Evolution de la longueur de la liaison P=C avec la coordination

Chapitre 4

Vers des précurseurs de phosphinidène ?

Contents

4.1	Introduction	133
4.1.1	Bibliographie : complexes de phosphinidènes	135
4.1.2	Choix du système	152
4.2	Résultats expérimentaux	154
4.2.1	Structure de 4.1	154
4.2.2	Complexes d'or	157
4.2.3	Complexes de rhodium	166
4.2.4	Réactions avec d'autres métaux	169
4.2.5	Synthèse d'autres ligands moins encombrés stériquement	173
4.3	Conclusion	176

4.1 Introduction

L'étude de la coordination des phosphaaalcènes à polarité inversée montre que le phosphore peut porter deux paires libres équivalentes dans ce genre de structure. La forme mésomère de type phosphure peut alors être vue comme la donation de la paire libre d'un monoamino-carbène singulet (carbène stabilisé par un atome d'azote en α) dans la lacune d'un phosphinidène (SCHÉMA 4.1).

4. VERS DES PRÉCURSEURS DE PHOSPHINIDÈNE ?

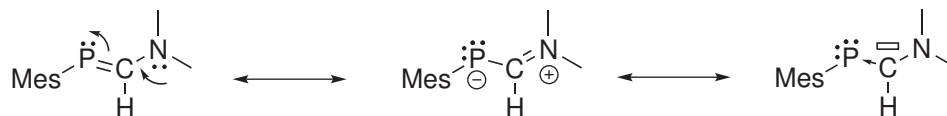


Schéma 4.1. Formes mésomères des phosphaalcènes à polarité inversée : ils peuvent être vus comme un adduit entre un monoamino-carbène et un phosphinidène

Cette description est a priori d'autant plus pertinente que le fragment carbène est stable isolément. De ce point de vue, les carbènes d'Arduengo sont particulièrement intéressants, puisqu'ils sont stables (ils ne dimérisent pas) et la stabilisation de la lacune du carbone par les azotes est telle que ces espèces ne sont pas électrophiles. La coupure de la liaison doit donc être favorisée par rapport au phosphaalcène à polarité inversée puisque le carbène d'Arduengo est plus bas en énergie qu'un monoamino-carbène moins stabilisé et que la liaison P=C doit être plus faible puisque le phosphore ne doit que peu donner au carbène. On s'attend donc à avoir à la fois un état de transition plus bas (du fait que la liaison est moins forte) mais aussi des produits plus stables (car le carbène est plus stable, et le phosphinidène est identique) (SCHÉMA 4.2).

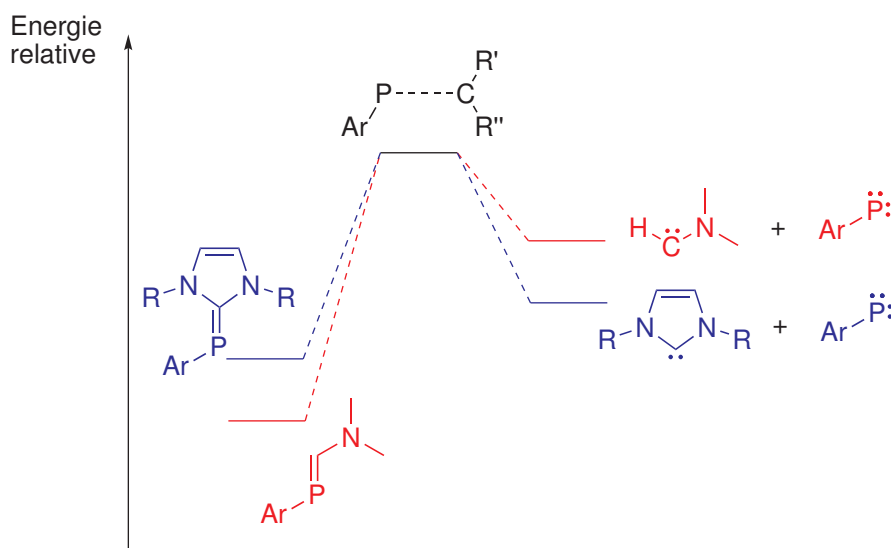


Schéma 4.2. Schéma énergétique de la dissociation des phosphaalcènes à polarité inversée : la dissociation d'un adduit phosphinidène/carbène d'Arduengo est plus favorable que celle d'un phosphaalcène à polarité inversée (adduit de phosphinidène et d'aminocarbène) ; les états de transitions sont pris arbitrairement comme E=0

Une étude de Frison et Sevin sur des modèles d'adduits phosphinidènes-carbènes d'Arduengo confirme que l'énergie de dissociation de ce type de molécules est plus faible que dans le cas d'un adduit carbène-phosphinidène où le carbène est moins stable (alkylcarbène) d'un facteur deux [187].

4.1.1 Bibliographie : complexes de phosphinidènes

Les phosphinidènes sont les analogues phosphorés des carbènes, si ce n'est qu'un des substituants du carbène est remplacé par une paire libre (SCHÉMA 4.3).

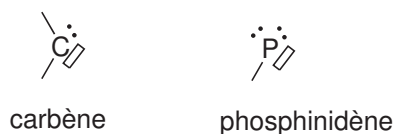
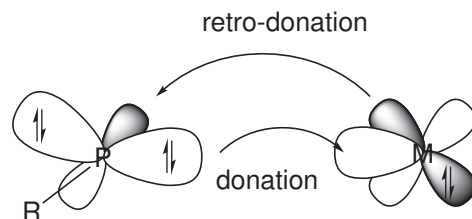


Schéma 4.3. Structure de Lewis des phosphinidènes comparée à celle des carbènes

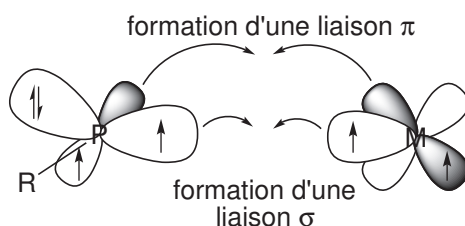
Contrairement aux carbènes dont les espèces isolables ne manquent pas (NHC, CAAC...) [188, 189], les phosphinidènes libres n'ont été détectés que dans les phases gazeuses ou des matrices froides [190]. Les phosphinidènes peuvent former différents types de complexes : η^1 (linéaire ou coudé), μ^2 (pyramidal ou plan), μ^3 ou μ^4 [30]. Parmi ces complexes, seuls les complexes η^1 de phosphinidènes coudés (complexes terminaux) sont des analogues de carbènes. Les complexes η^1 de phosphinidènes linéaires sont des complexes où le phosphore engage 4 électrons avec le métal [191].

4.1.1.1 Propriétés électroniques

A l'image des complexes de carbènes, les complexes de phosphinidènes terminaux peuvent se diviser en deux catégories, à savoir les complexes de type Fischer, où le phosphore est électrophile et les complexes de type Schrock où le phosphore est nucléophile [190–193] (SCHÉMA 4.4).



Structure électronique des phosphinidènes électrophiles



Structure électronique des phosphinidènes nucléophiles

Schéma 4.4. Structure des phosphinidènes terminaux nucléophiles et électrophiles [190–193]

D'un point de vue électronique, un phosphinidène électrophile est un complexe où le phosphinidène se comporte comme un ligand de type L qui peut accepter de la rétrodonation (présence d'une lacune) et correspond à l'interaction d'un phosphinidène singulet avec un métal. Comme la rétrodonation ne compense pas entièrement la donation au métal, le phosphore porte une charge positive qui le rend électrophile. Des ligands auxiliaires du métal fortement π -accepteurs comme les ligand $C\equiv O$ diminuent l'intensité de la rétrodonation au phosphore et augmentent son électrophilie. Les métaux sont en général des métaux à des degrés d'oxydation faible et souvent zéro-valents. Les complexes de phosphinidènes nucléophiles correspondent à l'interaction entre un phosphinidène triplet et un métal. Le phosphinidène se comporte alors comme un ligand X_2 . Comme ils forment deux liaisons covalentes, chacune polarisée vers le phosphore, ce dernier porte une charge négative qui le rend nucléophile. La présence de ligands auxiliaires σ -donneurs (Cp^* par exemple) permet d'augmenter la charge négative du phosphore. Les métaux dans ce type de complexe sont en général des métaux à de hauts degrés d'oxydation [190–192].

4.1.1.2 Voies de synthèse

Les complexes de phosphinidènes nucléophiles peuvent être synthétisés de différentes manières. La principale voie de synthèse est la métathèse de sels. Pour cela, on met à réagir un complexe anionique (dont le contre-ion est un métal alcalin M'^+) comportant un ligand hydruure $[L_n M]H^- \cdot M'^+$ avec une dichlorophosphine $RPCl_2$. L'élimination d'une molécule d' HCl et de sel M'^+Cl^- permet de récupérer le complexe voulu $[L_n M=P-R]$. La réaction inverse entre un complexe dichloré $[L_n MCl_2]$ et un phosphide de lithium

primaire RP(H)Li est aussi possible. L'élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique et de sel conduit également à la formation du complexe voulu (SCHÉMA 4.5).

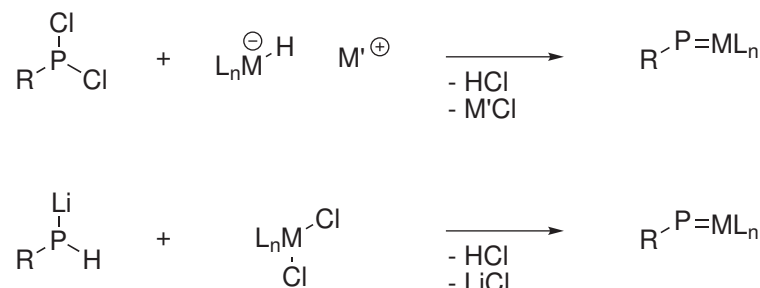


Schéma 4.5. Synthèses des complexes de phosphinidène terminaux par métathèse de sels : la charge négative peut être portée par le métal ou la phosphine [194, 195]

Cette méthode a été utilisée pour la première synthèse de complexes de phosphinidène nucléophile, c'est-à-dire le complexe $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{P}-\text{Mes}^*]$ [194]. Ce complexe a un signal en RMN ^{31}P dans C_6D_6 à $\delta=799,5$ ppm. Une variante de cette synthèse pour les complexes de zirconocène consiste à faire réagir le chloro-méthylzirconocène $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}]$ avec un phosphide de lithium primaire $\text{Mes}^*\text{P(H)Li}$ en excès, pour former un complexe $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})-\text{P(H)Mes}^*]$. L'élimination d'une molécule de méthane en présence de triméthylphosphine permet d'obtenir un complexe de phosphinidène isolable $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)=\text{P}-\text{Mes}^*]$ avec un rendement de 40 % [195] (SCHÉMA 4.6).

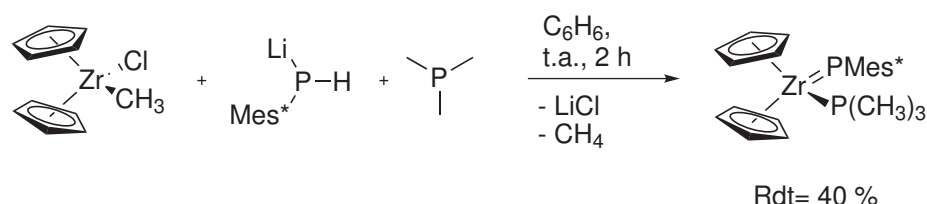


Schéma 4.6. Synthèse de $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)=\text{P}-\text{Mes}^*]$ par métathèse de sels entre un phosphide de lithium primaire et le chlorure de méthylzirconocène [195]

Une autre voie de synthèse des complexes de phosphinidène nucléophile consiste à faire réagir une phosphine primaire sur un complexe déficitaire en électron, qui s'insère dans la liaison $\text{H}-\text{P}$, puis qui élimine une molécule de dihydrogène. Un exemple de synthèse de ce type est celle de $[(t\text{BuSiO})_3\text{Ta}=\text{PPh}]$ par réaction entre $[(t\text{BuSiO})_3\text{Ta}]$ et PhPH_2 (SCHÉMA 4.7). Le complexe déficitaire peut être généré *in situ* [196].

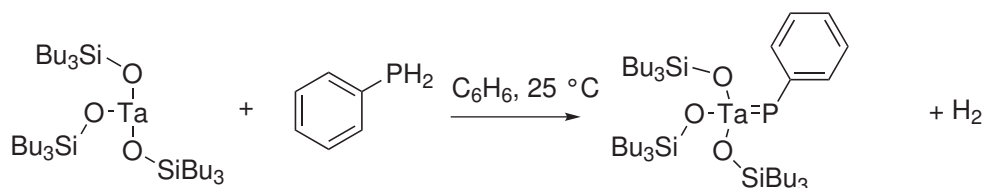


Schéma 4.7. Synthèse de $[(t\text{BuSiO})_3\text{Ta}=\text{PPh}]$ par réaction entre un complexe déficitaire de tantalum (III) et une phosphine primaire, avec élimination d'hydrogène [196]

La migration 1,3 d'atomes d'hydrogène est une voie de synthèse possible pour certains complexes de phosphinidènes. La réaction entre un complexe lithié comportant un ligand hydruure $[\text{L}_n\text{M}(\text{H})\text{Li}]$ et une espèce phosphorée comportant une liaison double $\text{ClP}=\text{X}$ donne lieu à la formation d'un complexe $[\text{L}_n\text{M}(\text{H})-\text{P}=\text{X}]$ qui subit une migration 1,3 de l'atome d'hydrogène pour former le complexe de phosphinidène $[\text{L}_n\text{M}=\text{P}-\text{XH}]$ [190, 197] (SCHÉMA 4.8).

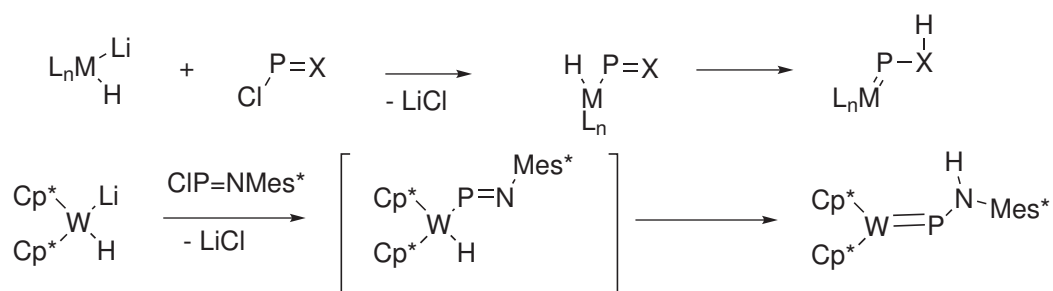


Schéma 4.8. Synthèse de complexes de phosphinidène par migration d'hydrure du métal vers l'atome en α du phosphore [190, 197]

La migration peut aussi avoir lieu du phosphore à un ligand auxiliaire : la réaction entre un complexe comportant à la fois un groupe partant halogénure ou $-\text{OTf}$ et un carbène $[\text{L}_n\text{M}=\text{CR}_2']$ et un phosphide de lithium primaire $\text{RP}(\text{H})\text{Li}$ pour former un complexe $[\text{L}_n\text{M}(=\text{CR}_2')-\text{PHR}]$ qui subit une migration d'hydrogène du phosphore au carbène pour former un complexe de phosphinidène $[\text{L}_n\text{M}(-\text{C}(\text{H})\text{R}_2')=\text{PR}]$ [198]. Enfin une migration d'hydrogène peut avoir lieu en présence de base sur un complexe de phosphore primaire $[\text{L}_n\text{M}-\text{P}(\text{H})\text{R}]$ pour former un complexe de phosphinidène $[\text{L}_n\text{M}(\text{H})=\text{PR}]$ [199] (SCHÉMA 4.9).

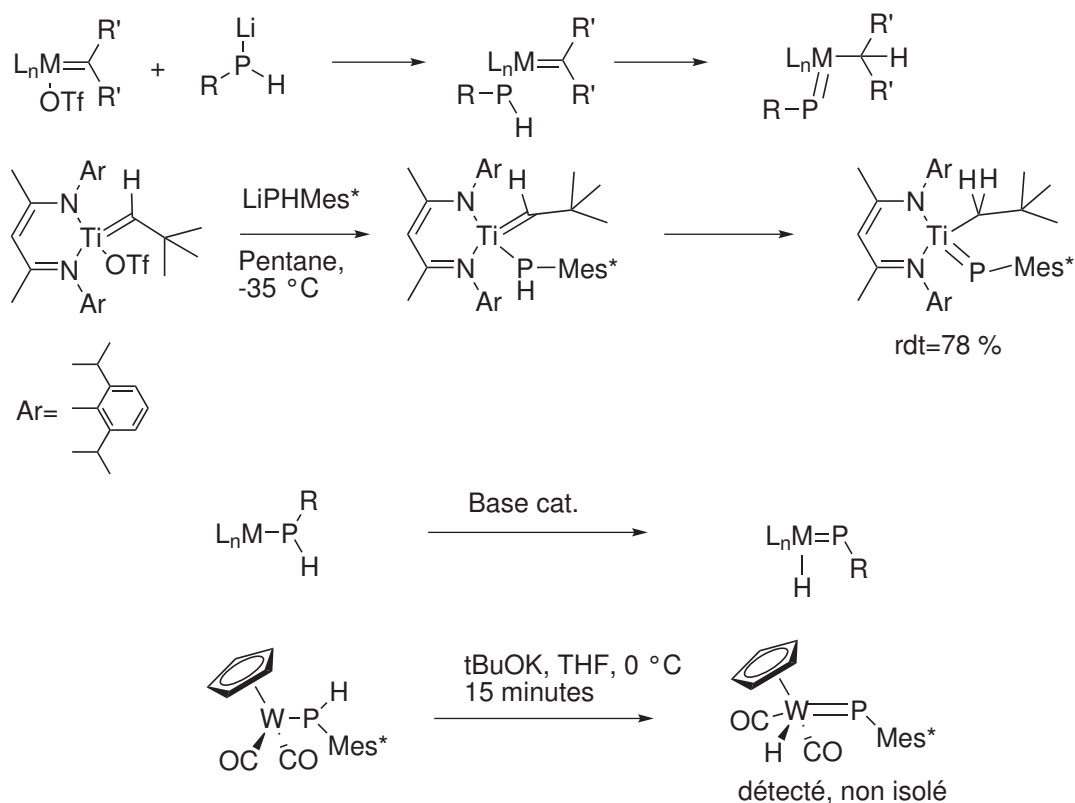


Schéma 4.9. Synthèses de complexe de phosphinidène par migration d'hydrogène du phosphore au carbène ou du phosphore au métal en présence d'une base comme catalyseur [199]

Certains complexes de phosphinidènes ont été synthétisés par oxydation d'un complexe de phosphore primaire pour former un complexe cationique qui est ensuite déprotonné par une base pour former la liaison double $P=M$ [200] (SCHÉMA 4.10).

4. VERS DES PRÉCURSEURS DE PHOSPHINIDÈNE ?

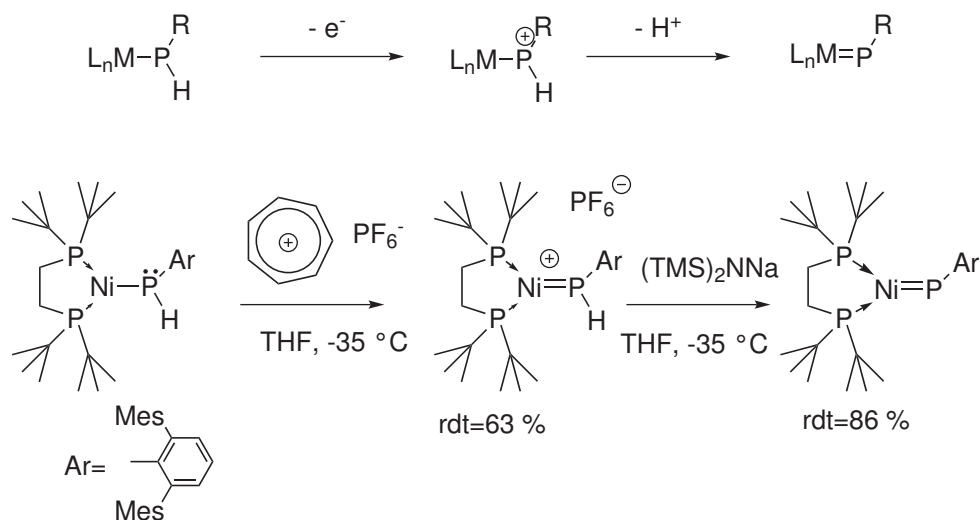


Schéma 4.10. Synthèse de complexe de phosphinidène par oxydation et déprotonation d'un complexe de phosphure primaire [200]

Une autre voie de synthèse est le transfert d'un phosphinidène depuis une molécule organique par dissociation d'un adduit de phosphinidène avec un monoxyde de carbone (phospha-cétène $\text{R}-\text{P}=\text{C}=\text{O}$) [201], un isonitrile (phospha-céténimines $\text{R}-\text{P}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_2$) [201] ou une phosphine (phosphoranylidene phosphine $\text{R}-\text{P}=\text{PR}_3$) [202]. L'adduit décoordonne deux ligands du métal pour transférer le phosphinidène et l'autre moitié de l'adduit en *cis*. Cette voie de synthèse est particulièrement intéressante car les ligands $\text{RP}=\text{NHC}$ sont d'une structure similaire de ce type d'adduits, c'est-à-dire un phosphinidène lié à une base de Lewis (SCHÉMA 4.11).

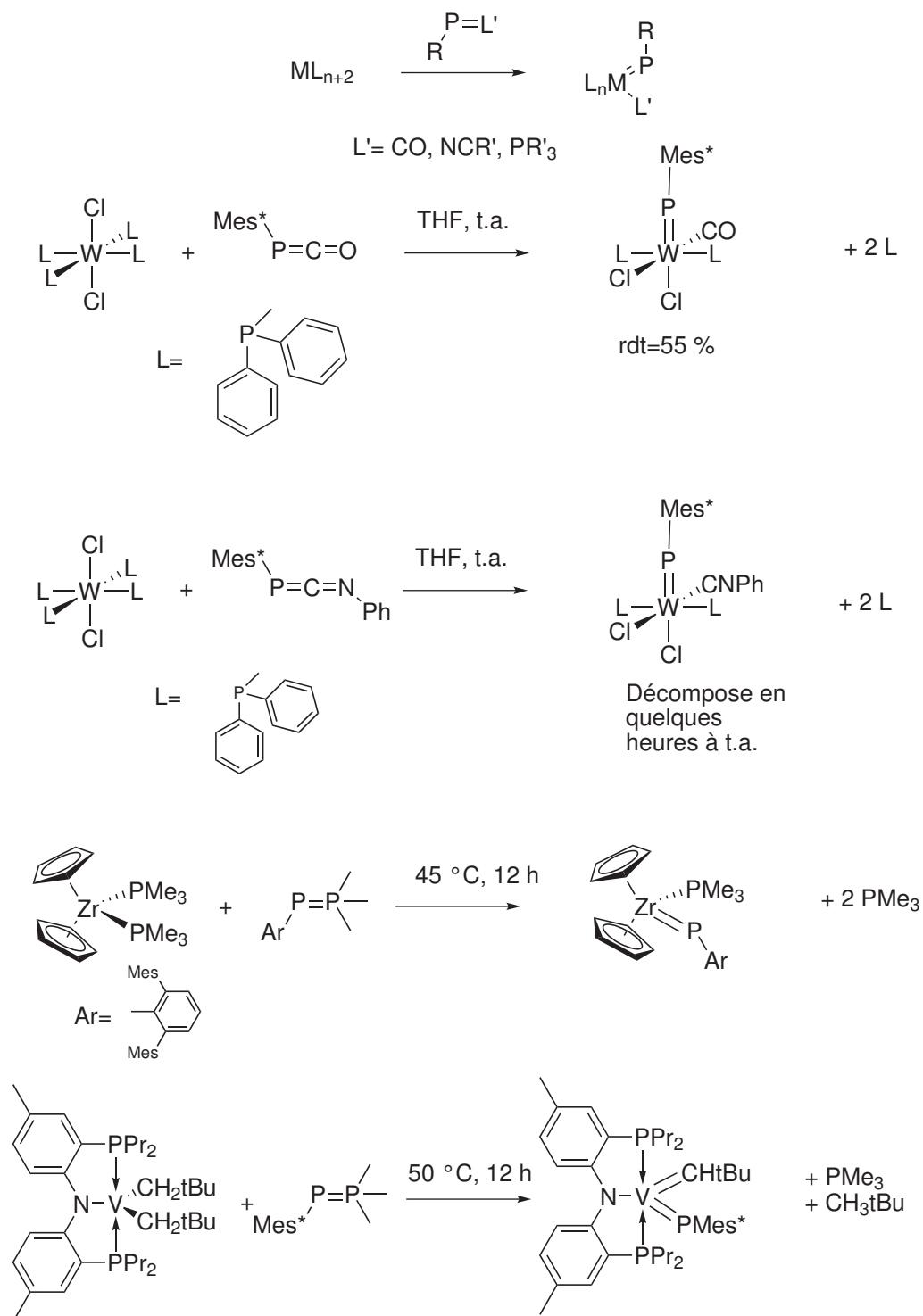


Schéma 4.11. Synthèse de complexe de phosphinidène par dissociation d'adduit $P=X$ et substitution de ligands : le phosphinidène se retrouve coordonné au métal qui éjecte un ou plusieurs ligands auxiliaires [201, 201, 202]

Une dernière voie de synthèse possible est la déshydrohalogénéation de complexes de phosphine primaire dont le métal possède deux halogènes. Cette réaction est effectuée avec une base (DBU) pour déprotonner la phosphine. Il est nécessaire d'ajouter un ligand pour compléter la sphère de coordination du métal, car celui-ci se retrouve avec deux ligands de moins [203] (SCHÉMA 4.12).

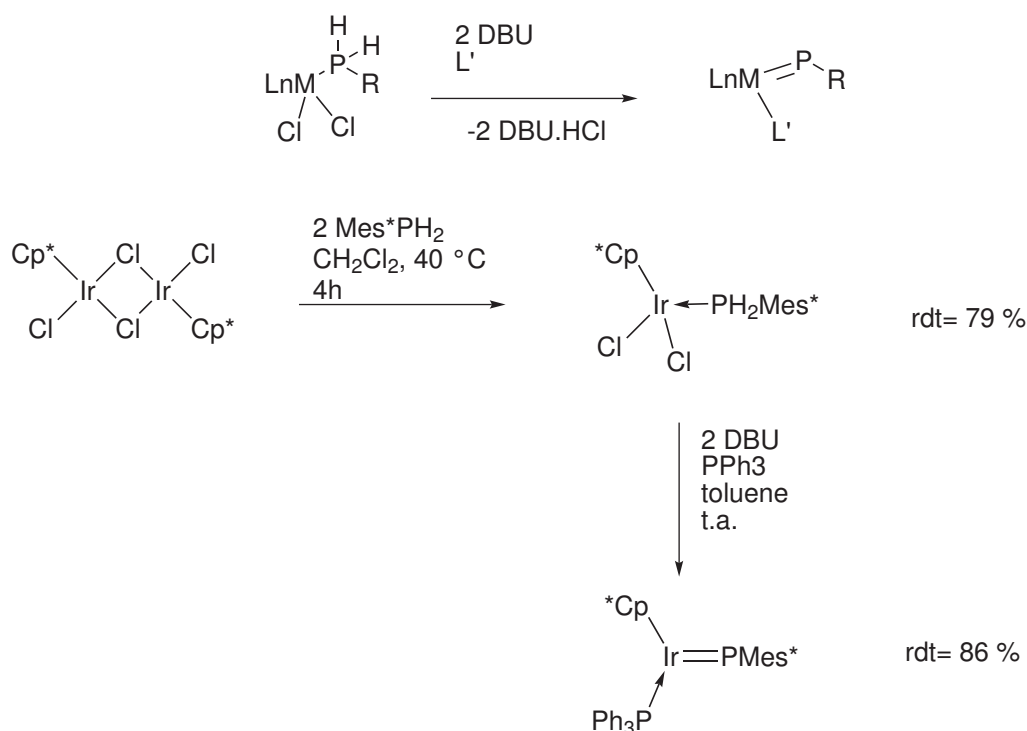


Schéma 4.12. Synthèse de complexe de phosphinidène par déshydrohalogénéation d'un complexe de phosphine primaire dichloré par deux équivalents de base [203]

Les complexes de phosphinidène électrophiles sont essentiellement des espèces transitoires qu'on caractérise par piégeage ou plus récemment par spectroscopie [204]. Les exemples de complexes isolés sont rares et ils comportent en général un ligand Cp ou Cp* sur le métal et un substituant $-NR_2$ sur le phosphore. Beaucoup des complexes isolés sont cationiques [205–208], même si au moins un exemple de complexe neutre est décrit [209]. Les complexes de phosphinidène électrophiles décrits comportent presque tous des ligands carbonyles sur le métal. Les espèces transitoires sont synthétisées par décomposition d'une espèce phosphorée à l'état d'oxydation (III) où le métal est déjà complexé au phosphore. Une voie classique est la décomposition des complexes de phospho-norbornène, obtenus par la réaction de Diels-Alder sur un complexe de phosphore [191, 210, 211] (SCHÉMA 4.13). La décomposition thermique permet de libérer le complexe de phosphinidène voulu. D'autres espèces comme les complexes de phosphiranes [212] et les complexes d'azaphosphirènes [213] peuvent générer des complexes de phosphinidènes par décomposition thermique.

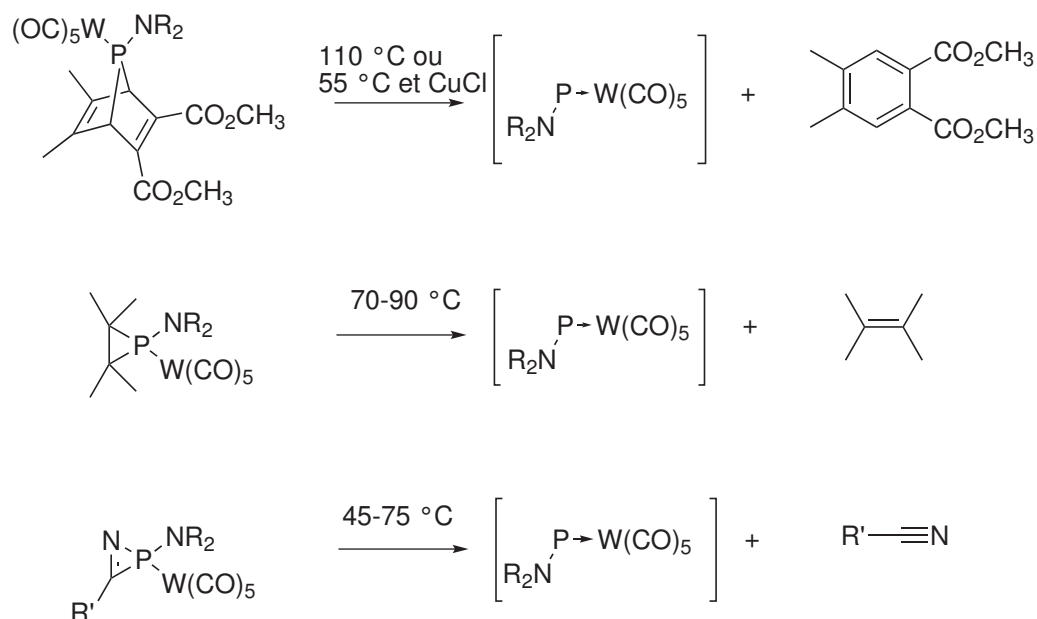


Schéma 4.13. Synthèses de complexes de phosphinidène transitoires par dissociation thermique d'espèces cycliques phosphorées par réaction de rétrocyclisation [191, 210–212]

D'autres routes ont été utilisées pour former les complexes de phosphinidènes électrophiles. Une voie consiste en la réduction-coordination d'une dichlorophosphine par un complexe dianionique [214]. Les complexes de phosphinidène électrophiles isolables ont été synthétisés par abstraction à AlCl₃ d'un chlore sur un complexe neutre de chlorophosphide [L_nM–P(Cl)R]. Cela conduit à la formation d'un complexe cationique de phosphinidène [L_nM=PR]⁺ · AlCl₄[–] [205–208] (SCHÉMA 4.14).

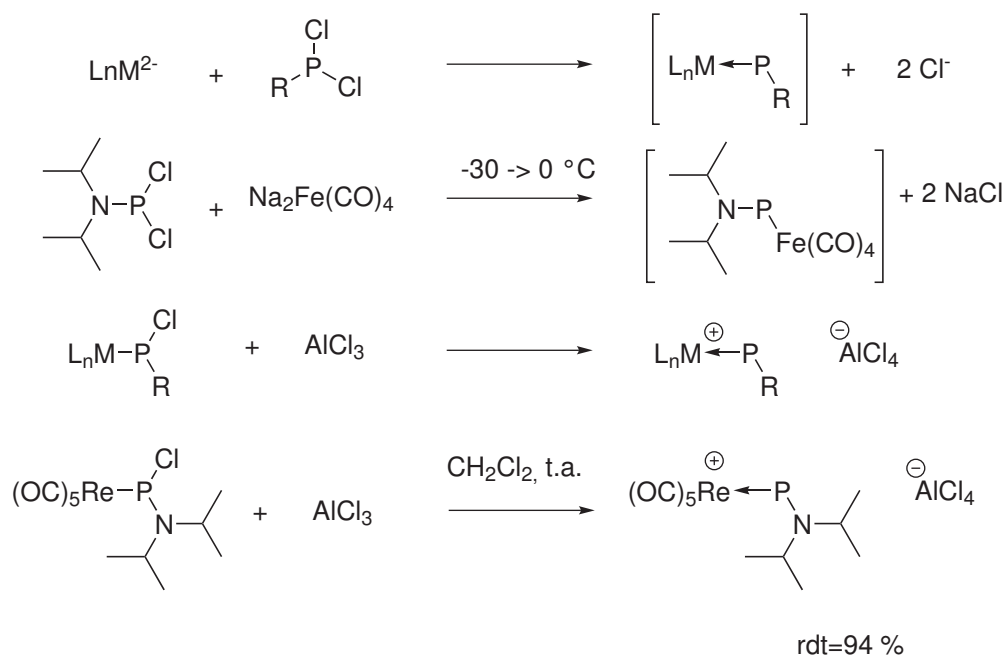


Schéma 4.14. Synthèse de complexe de phosphinidène par réduction-coordination d'une dichlorophosphine sur un métal (-II) [214] ou par abstraction d'un chlore par AlCl_3 [205–208]

4.1.1.3 Réactivité

Les complexes de phosphinidène qui comportent un site de coordination vacant cherchent à compléter leur sphère de coordination [190, 215], y compris en utilisant une molécule de solvant. En l'absence d'un ligand disponible, ces complexes peuvent dimériser [216–218] et/ou se stabiliser par insertion dans une liaison C–H (sur le groupe Mes ou Mes* du phosphinidène) [195, 219] (SCHÉMA 4.15).

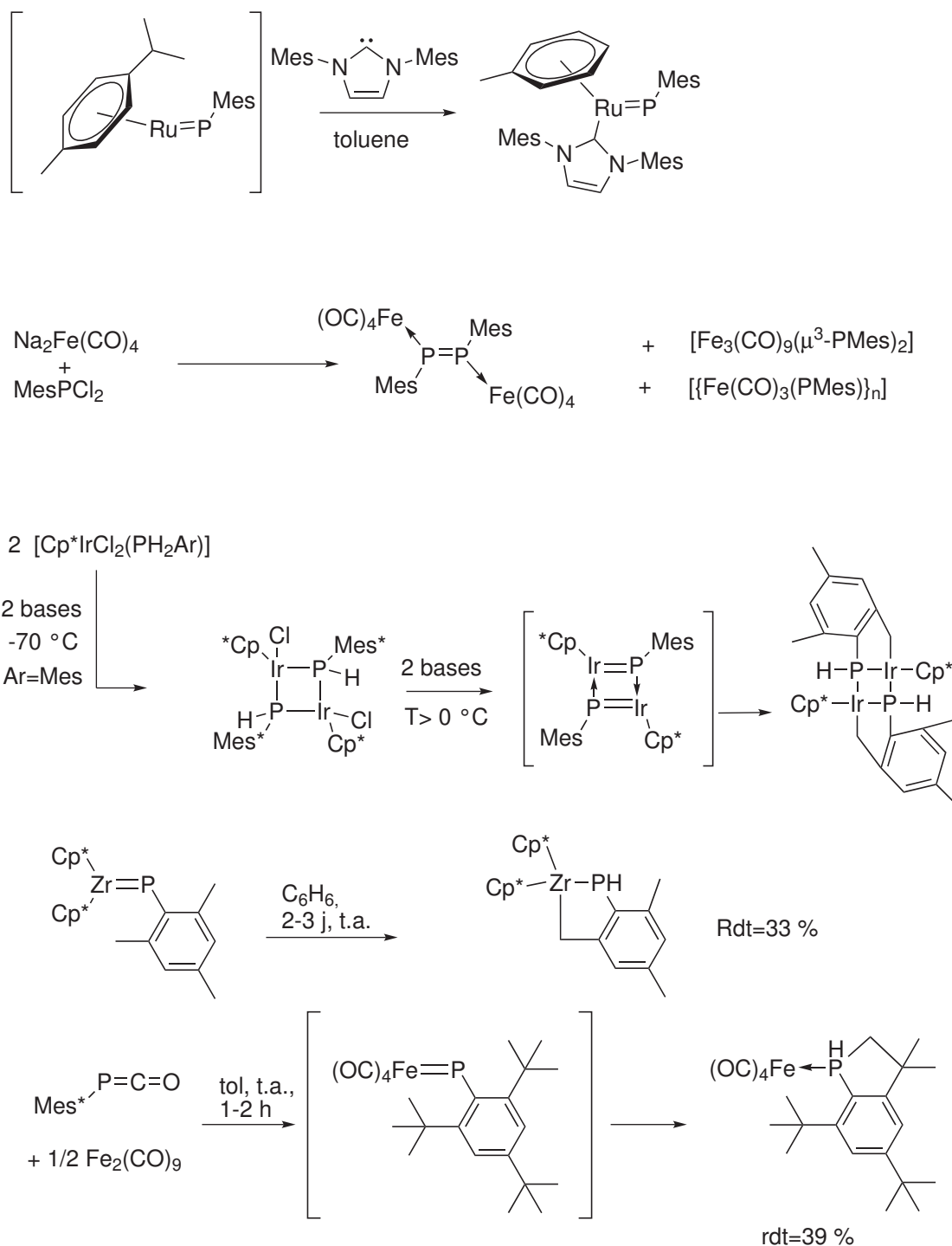


Schéma 4.15. Réactions de dégradation des complexes de phosphinidènes : addition d'un ligand [190, 215], dimérisation en diphosphène ou en métallacycle [216–218] ou insertion dans une liaison C–H du substituant du phosphore [195, 219]

La principale réaction avec les complexes de phosphinidène nucléophiles est le trans-

fert du phosphinidène. Ces réactions ont été particulièrement développées à partir du complexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)=\text{PMes}^*$ par le groupe de Stephan [220]. Le phosphinidène est échangé sur une molécule organique contre un atome d'oxygène, de soufre ou deux de chlores. Le complexe éjecte la molécule de PMe_3 et le/les atomes échangés remplacent les deux ligands sur le zirconium. Lorsque l'atome d'oxygène est porté par un groupe carbonyle, le produit obtenu est un phosphaalène et le zirconium est récupéré sous forme d'oxyde de zirconocène [100]. C'est une version de la réaction de phospho-Wittig. Une réaction similaire a lieu avec le phényl-thio-isonitrile $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ pour former une phospho-céténimine [100]. Les époxydes peuvent aussi réagir avec les complexes de phosphinidène selon un schéma similaire, pour donner un phosphirane [100]. Enfin, l'utilisation de molécules dichlorées pour former un phosphaalène (réaction avec le dichlorométhane ou le chloroforme), un phosphirane ou un phosphirène (réaction avec le 1,2-dichloroéthane ou le 1,2-dichloroéthène) ou des cycles à 5 chaînons (réaction avec le 1,2-di(chlorométhyl)phényle) [100] (SCHÉMA 4.16).

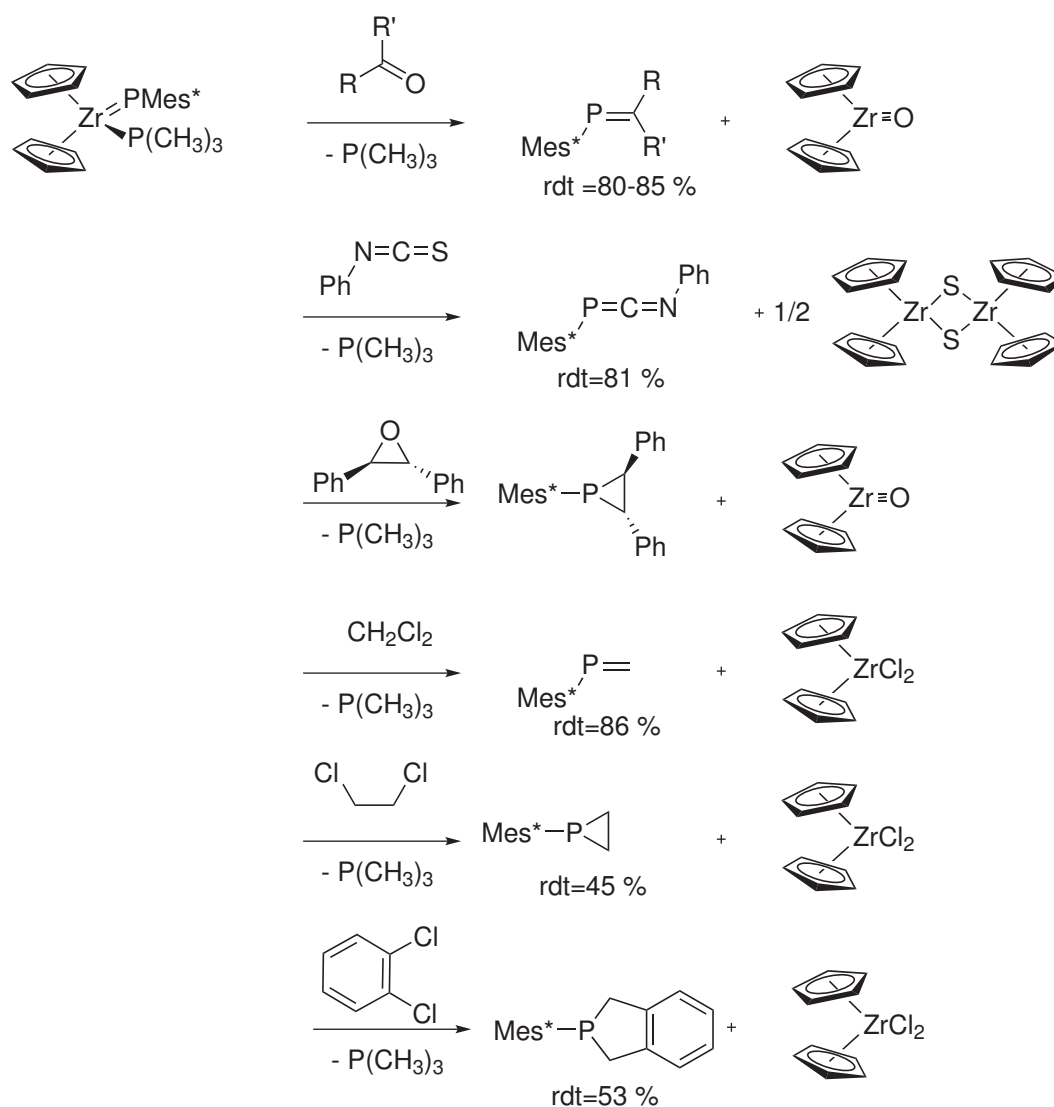


Schéma 4.16. Réactivité des complexes de phosphaaalcènes nucléophiles : réactions de type transfert de phosphinidène (analogues de la réaction de phospho-Wittig) [100, 220]

Les complexes de phosphinidène nucléophiles peuvent aussi subir des insertions dans la liaison $\text{M}=\text{P}$ lors de l'ajout d'isonitriles. Ainsi, l'ajout d'isonitrile sur un complexe de phosphinidène de titane conduit à la formation de complexes comportant une phosphacéténimine coordonnée en η^2 sur la liaison $\text{C}=\text{N}$ [221]. La réaction entre un nitrile et un complexe de phosphinidène de zirconocène conduit à l'insertion du nitrile dans la liaison $\text{P}=\text{M}$ pour former un phosphaaalcène sur lequel le carbone porte un azote doublement lié au métal [100] (SCHÉMA 4.17).

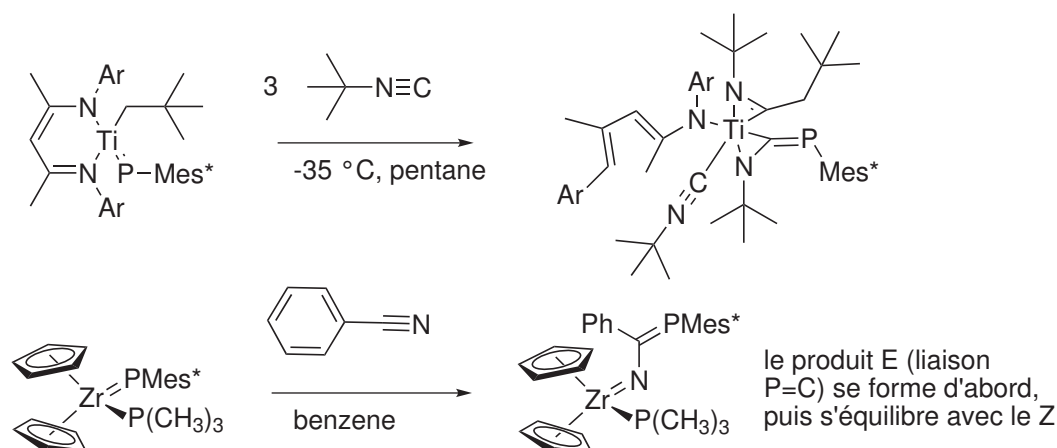


Schéma 4.17. Réactivité des complexes de phosphaalcènes nucléophiles : insertions 1-2 dans la triple liaison d'un nitrile ou d'un isonitrile avec formation de phosphaalcènes à polarité inversée [100, 221]

Les complexes de phosphinidène nucléophile peuvent aussi subir des cyclo-additions [1+2] et [2+2] en présence d'isonitriles.

L'ajout d'isonitrile sur un complexe de phosphinidène d'iridium $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CNXy})=\text{PMes}^*$ donne lieu à l'addition [1+2] du carbone de l'isonitrile sur la liaison $\text{Ir}=\text{P}$ pour former un métallacycle à trois chaînons [222]. Il est noté que ce complexe comporte déjà un premier ligand isonitrile qui ne réagit pas avec la double liaison. Les doubles $\text{C}=\text{C}$ [223, 224] ou les triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ [218] donnent lieu à la formation de métallacycles sur de nombreux complexes de phosphinidène, qui peuvent ensuite évoluer suivant leur stabilité en cycles à trois chaînons par élimination réductrice sur le métal ou former des phosphoallyles par insertion du phosphore dans une liaison $\text{C}-\text{H}$ de son substituant (SCHÉMA 4.18).

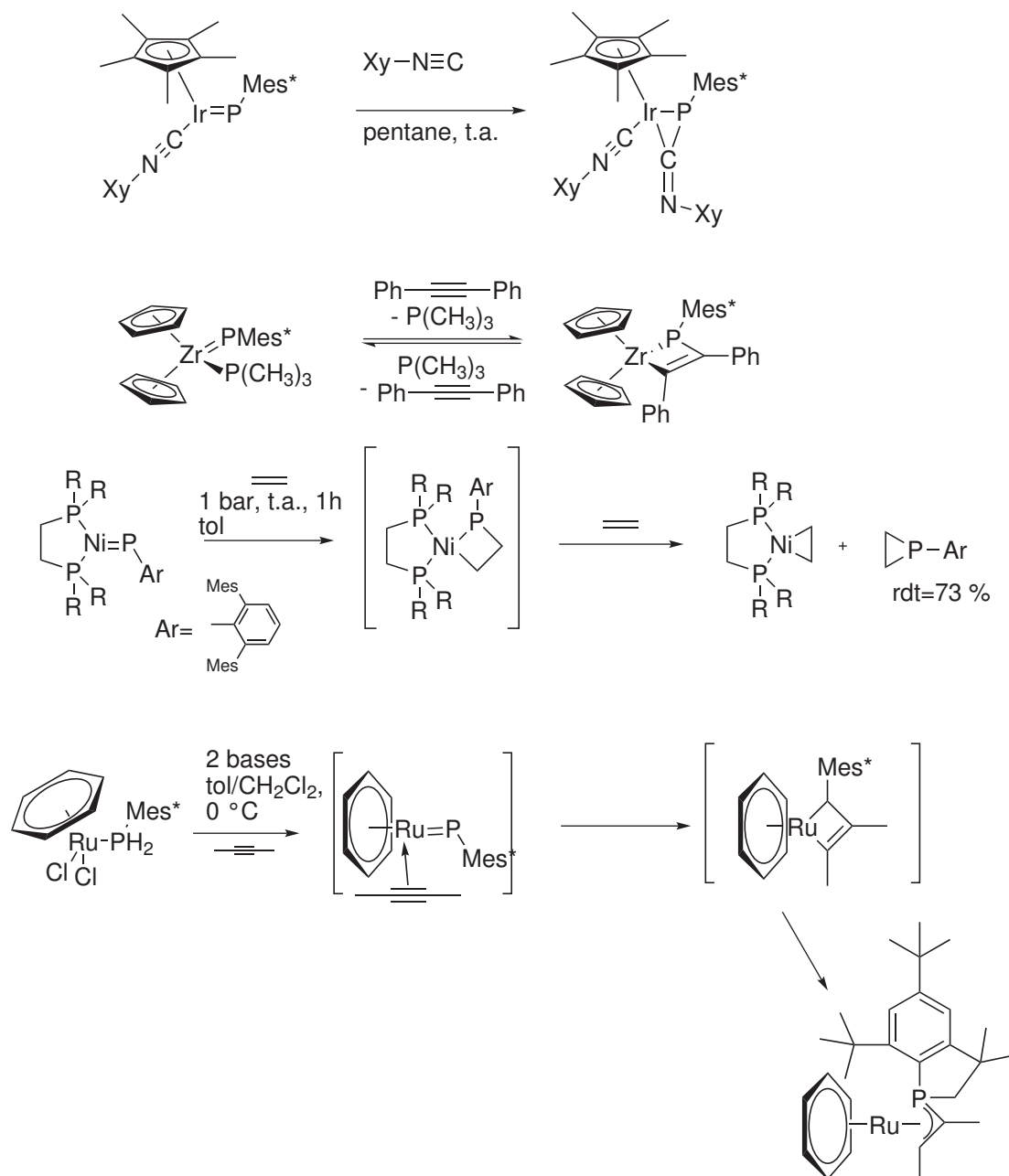


Schéma 4.18. Réactivité des complexes de phosphaaalcènes nucléophiles : cyclo-additions [1+2] et [2+2] sur la liaison $\text{P}=\text{C}$ [218, 222–224]

La réactivité des complexes de phosphinidène électrophile se résume essentiellement à des additions [1,2] sur des liaisons doubles ou triples pour former des phosphiranes [225, 226] avec rétention de la configuration de l'alcène, des azaphosphiranes [227] ou des oxaphosphiranes [228] ou des phosphirènes [210], voir des phospholes via des cyclo-additions [2+2+1] [229] avec des alcynes riches (SCHÉMA 4.19 et SCHÉMA 4.20). Ces complexes peuvent aussi s'insérer en [1,4] en présence de deux liaisons doubles conjuguées

4. VERS DES PRÉCURSEURS DE PHOSPHINIDÈNE ?

(C=C-C=C, C=C-C=O, ou C=C-C=N) pour former des cycles à 5 chaînons [225, 230]. Ces réactions peuvent se dérouler en une ou deux étapes suivant le système [231]. Ces complexes peuvent aussi s'insérer dans une liaison C-H [219, 232] ou O-H [233] pour former un complexe de phosphine secondaire. Ils peuvent aussi s'insérer dans des liaisons C-O, C-P ou C-N d'époxydes, de phosphirènes ou d'aziridines pour former des cycles à 4 chaînons. Dans le cas de l'époxyde, le cycle formé n'est pas stable et se décompose en un phosphirane et un aldéhyde [234-236]. Ils réagissent avec les complexes de carbène pour former des phosphaalcènes [92, 237]. En l'absence de liaison double pour s'insérer, les complexes de phosphinidènes transitoires dimérisent pour former des complexes de diphosphènes qui peuvent accueillir à leur tour d'autres phosphinidènes et former des complexes de cyclo-oligomères de phosphines [238, 239].

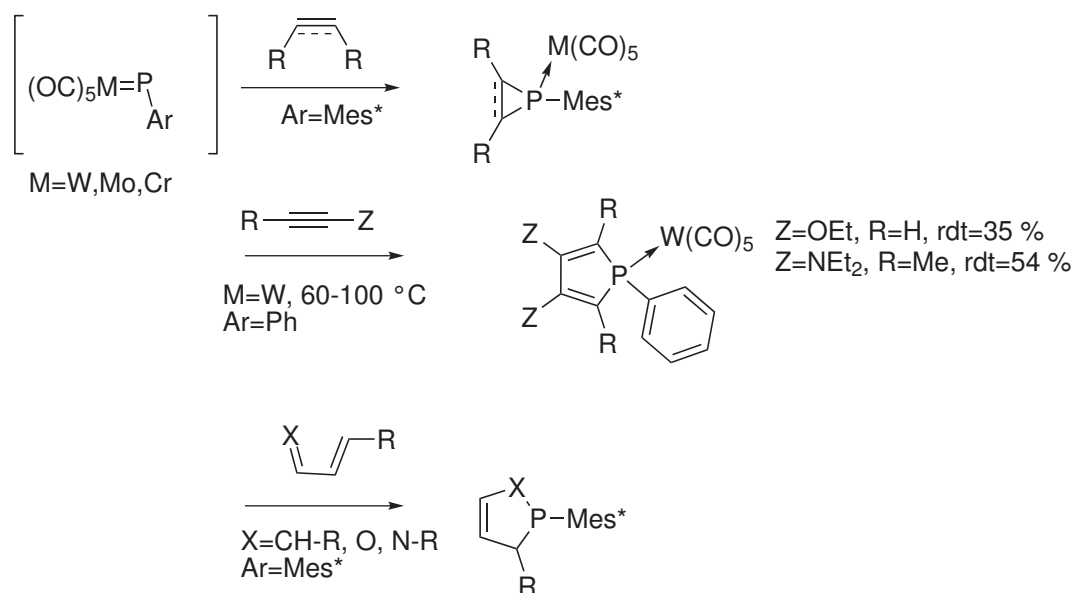


Schéma 4.19. Réactivité des complexes de phosphaalcènes électrophiles : cyclisations [2+1] (formation de phosphirane ou phosphirène), [2+2+1] (formation de phospholes) et [4+1] (formation de phospholes) par transfert du phosphinidène [225, 225, 226, 229? , 230]

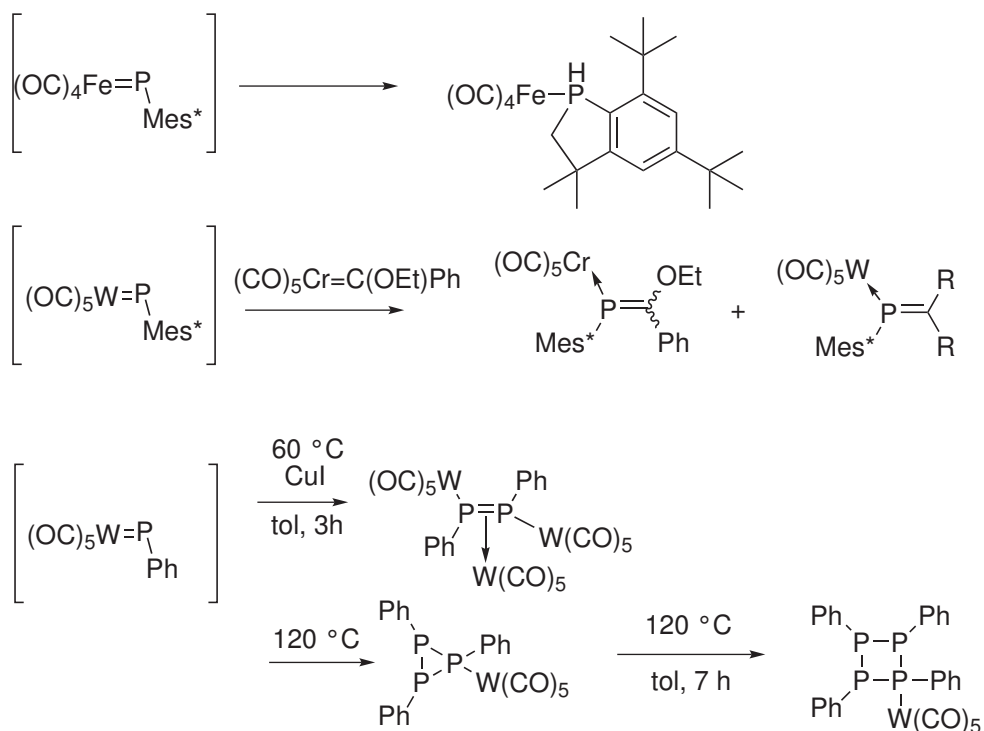


Schéma 4.20. Réactivité des complexes de phosphaalcènes électrophiles : réactions d'insertion intramoléculaire [219, 232], formation de phosphaalcènes avec un complexe de carbène [92, 237] ou oligomérisation [238, 239]

Les complexes de phosphinidènes peuvent accepter des bases de Lewis sur le phosphore (qui comble la lacune non entièrement comblée par la rétro-donation) [240] (SCHÉMA 4.21).

4. VERS DES PRÉCURSEURS DE PHOSPHINIDÈNE ?

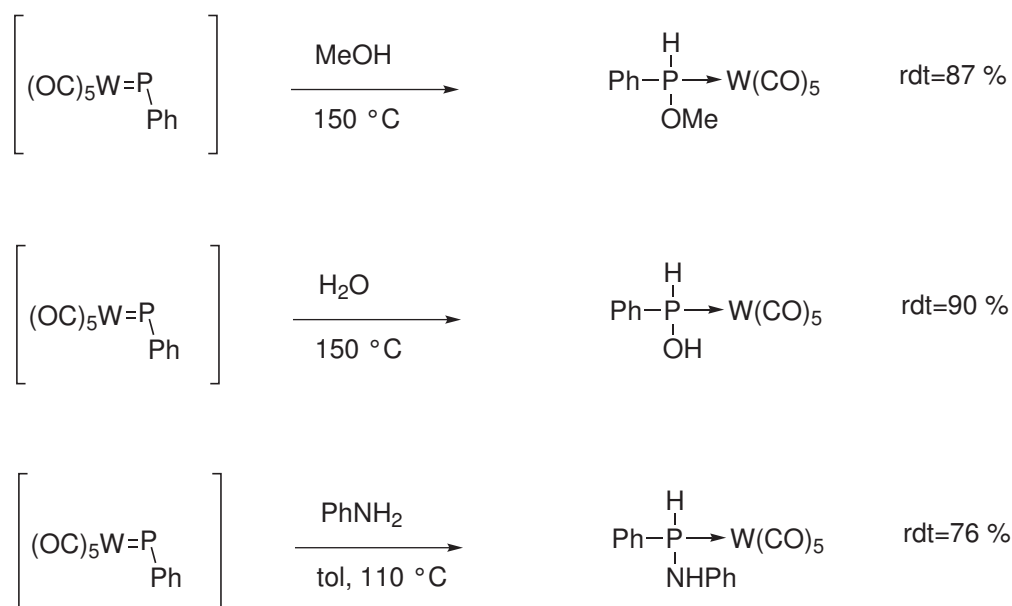


Schéma 4.21. Réactivité des complexes de phosphaalcènes électrophiles avec des bases de Lewis : le phosphore s'insère dans une liaison H–X [240]

4.1.2 Choix du système

Le ligand choisi comporte un groupe mésityle sur le phosphore et les azotes du cycle imidazole comportent des substituants 2,6-isopropylphényle (espèce **4.1**). En effet, le groupe Mes sur le phosphore est relativement encombrant ce qui permet d'envisager la synthèse de complexes de phosphinidène stables et la synthèse du NHC est relativement aisée et de bonne solubilité [241, 242]. C'est par ailleurs un NHC relativement standard et donc un bon point de départ. L'écriture du ligand peut se faire selon 2 formes : phosphaalcène ou adduit phosphinidène-carbène (SCHÉMA 4.22). Par commodité, il a été fait le choix de les dessiner sous forme phosphaalcène : il ne s'agit ici que d'une convention d'écriture qui ne prévaut pas de la valeur réelle de l'indice de liaison.

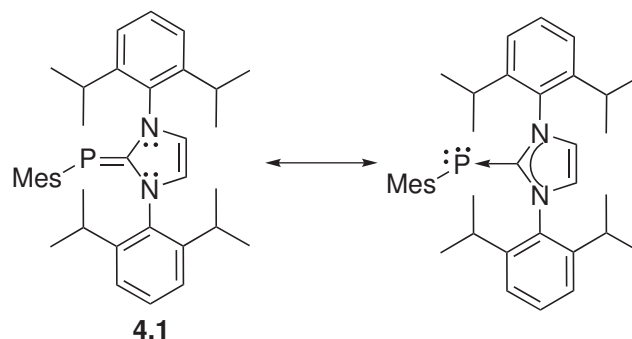


Schéma 4.22. Structure et formes mésomères du ligand choisi **4.1**

Les espèces comportant un carbène N-hétérocyclique pour stabiliser un atome de phosphore monovalent ont fait l'objet de quelques publications récemment, essentiellement pour la stabilisation des fragments P_2 [243] ou P_4 [244, 245] ou pour stabiliser le phosphinidène parent $P-H$ [246]. Cependant, leur utilisation comme ligands sur des métaux de transition n'est pas encore développée. La synthèse retenue pour ce ligand diffère de celle utilisée pour la synthèse des phosphaalcènes à polarité inversée (phosphine primaire et formamide diméthylacétal) et de celles classiquement décrites pour ce genre de système qui mettent en jeu la réaction entre un carbène et un cyclo-oligomère de phosphine (oligomère cyclique de phosphinidène) [176] ou qui utilisent un second équivalent de carbène pour réduire le phosphore de la dichlorophosphine (SCHÉMA 4.23). En effet, les cyclo-oligomères sont des espèces ne se formant que pour des substituants relativement petits mais ne permettant pas d'avoir des substituants encombrants comme Mes^* puisque ceux-ci forment des diphosphènes (comme $Mes^*P=PMes^*$) qui ne sont pas des précurseurs de phosphinidènes [144].

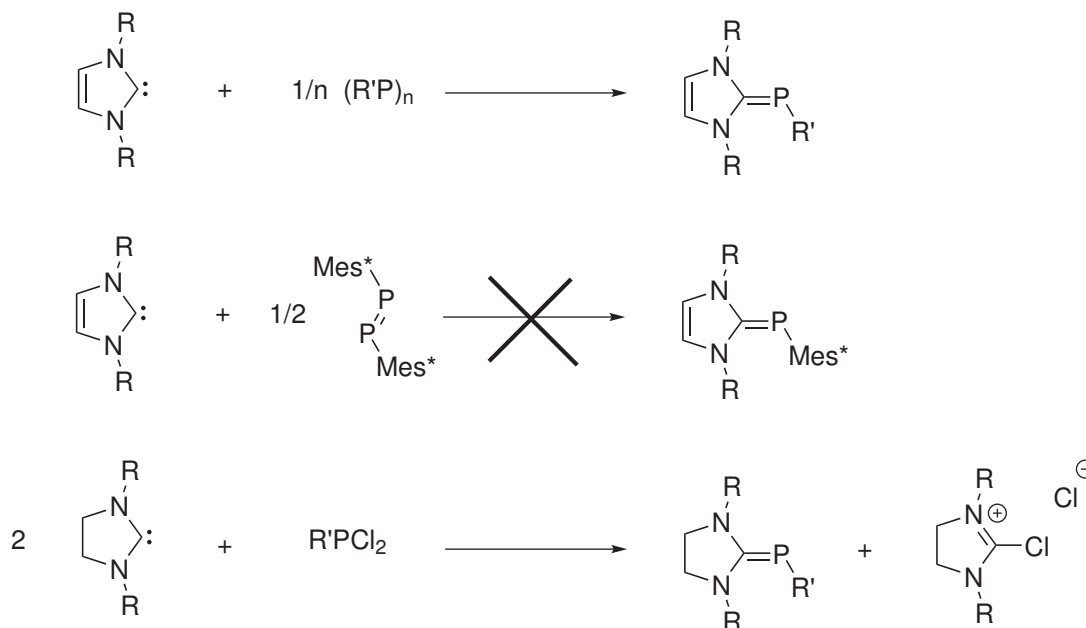


Schéma 4.23. Synthèses classiques des adduits phosphinidènes-carbènes ces voies ne permettent pas d'obtenir le ligand visé : le diphosphène n'est un précurseur de phosphinidène et le fragment carbène avec la double liaison n'est pas assez réducteur [144, 176]

Le ligand **4.1** est donc produit par la réaction entre $MesPCl_2$ et le NHC. Il se forme alors immédiatement un adduit insoluble qu'on peut laver à l'éther de pétrole afin d'éliminer tout excès de l'un ou l'autre des réactifs. Enfin, l'adduit est remis en suspension dans le THF et réduit à l'aide d'un excès de magnésium métallique en une nuit sous agitation (SCHÉMA 4.24). La solution devient alors limpide. Les sels de magnésium sont éliminés en évaporant le solvant sous vide, puis en extrayant le produit à l'aide d'un grand volume d'éther de pétrole (le résidu solide de sels de magnésium, Mg^0 et produit

est passé au sonicateur avec de l'éther de pétrole afin d'en casser la masse et de permettre l'extraction du produit), qui est filtré sur célite pour éliminer les fines entraînées, puis le solvant est de nouveau évacué sous vide. Le produit **4.1** formé a un signal en RMN du ^{31}P en singulet à $\delta = -54$ ppm. Le phosphore est significativement plus blindé que celui du ligand du chapitre précédent $\text{MesP}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ **3.1b** qui sort en singulet à $\delta = 32,0$ ppm, ce qui traduit bien le fait que le fragment NHC est bien moins bon accepteur π que le fragment $\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ [178] : la liaison a donc un caractère double beaucoup moins marqué. Ce produit est sensible à l'humidité et à l'oxydation. On le conserve donc en boîte à gants (voir B.4 page 200). Cette voie de synthèse, par formation d'un adduit et réduction au magnésium a été récemment publiée par le groupe de Bertrand lors d'une étude sur la structure des carbènes (en les coordonnant sur PPh) [178], mais les travaux qui sont présentés ici ont été réalisés avant la publication de cet article (entre 2010 et 2011).

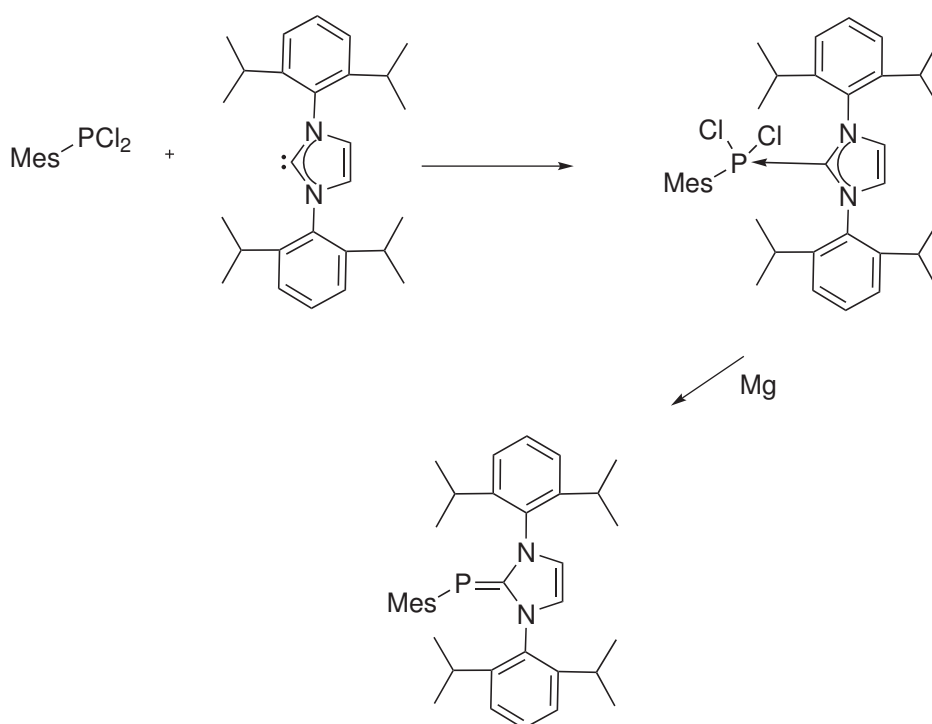


Schéma 4.24. Synthèse du produit **4.1** par réduction d'un adduit dichlorophosphine-carbène

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Structure de **4.1**

Le produit **4.1** a été cristallisé par refroidissement à -40 °C d'une solution saturée du ligand dans l'éther de pétrole (FIGURE 4.1, voir aussi C.3 page 226). Le cycle imidazole, le phosphore et le carbone *ipso* sont pratiquement coplanaires et le cycle mésityle est parallèle à une des groupes 2,6-diisopropylphényle. Les cycles aromatiques ne sont pas

perpendiculaires à l'imidazole. Plus en détails, la somme des angles du carbone $P=CN_2$ est de $359,73^\circ$, la somme des angles sur les azotes sont respectivement de $359,87^\circ$ et de $359,92^\circ$. L'angle dièdre $NC=CN$ est de $0,16^\circ$ et les angles $CP=CN$ sont de $173,93^\circ$ et $13,13^\circ$, ce qui fait que le phosphore et le carbone sont pratiquement coplanaires avec le cycle imidazole. L'angle de liaison CPC est de $106,08^\circ$, c'est-à-dire moins ouvert que dans le cas d'une hybridation sp^2 et proche des angles d'un tétraèdre, mais beaucoup plus que dans le cas du phosphaalcène à polarité inversée à un seul azote. La liaison $P=C$ mesure $1,7651(1)$ Å, c'est-à-dire qu'elle est plus longue que pour les phosphaalcènes à polarité inversée à un seul azote ($1,72$ Å) et nettement plus longue qu'une liaison $P=C$ d'un phosphaalcène (moyenne à $1,66$ Å). Cela montre que l'ajout de d'atomes donneurs permet d'affaiblir la liaison $P=C$. Les liaisons $PC-N$ mesurent en moyenne $1,382$ Å c'est-à-dire qu'elles sont plus longues que dans le cas du phosphaalcène à polarité inversée à un seul atome donneur.

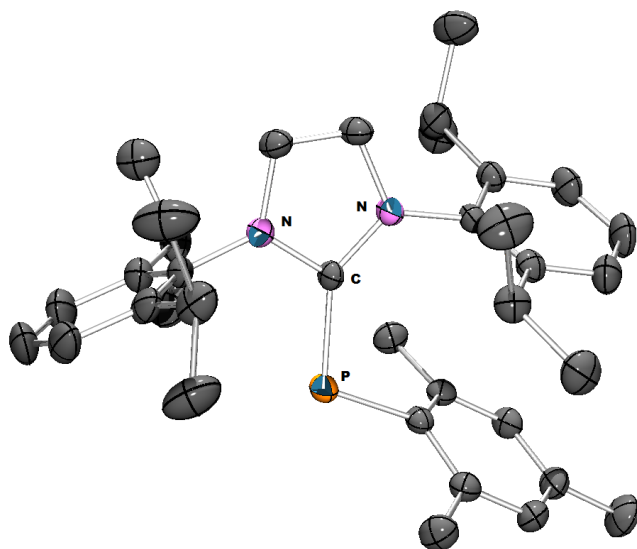
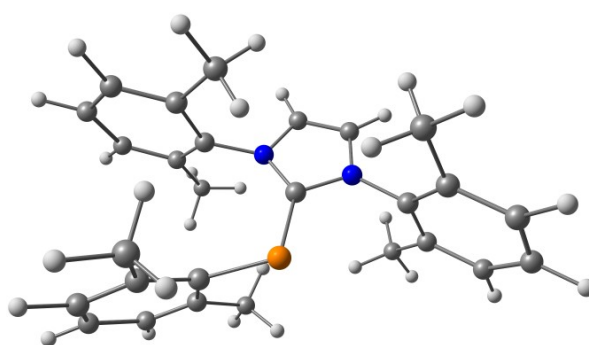


Figure 4.1. Structure cristallographique du produit **4.1** : $P=C=1,7651(1)$ Å, $PC-N=1,379(2)$ et $1,388(2)$ Å, $CP=CN=173,93^\circ$ et $13,13^\circ$, $NC=CN=0,16^\circ$, les atomes d'azote et le carbone $P=CN$ sont plans ; la liaison $P=C$ est sensiblement plus longue que celle de **3.1b** : $1,77$ Å contre $1,72$ Å

Afin d'avoir la structure électronique du produit **4.1**, une molécule modèle a été calculée. Le modèle ne comporte qu'un groupe 2,6-méthylphényle sur le phosphore et sur les azotes en lieu et place respectivement du groupe mésityle et des groupes 2,6-diisopropylphényles. La fonctionnelle utilisée est B3LYP avec la base 6-31+G* pour tout les atomes. Les principales longueurs de liaison et angles sont bien représentatifs de la structure expérimentale de **4.1** (Tableau 4.1 et FIGURE 4.2).

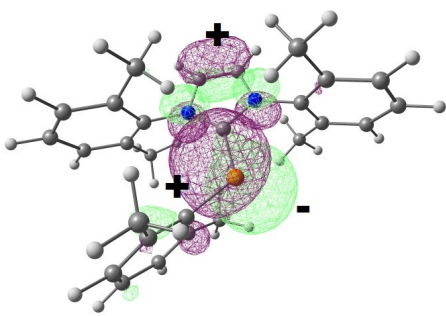
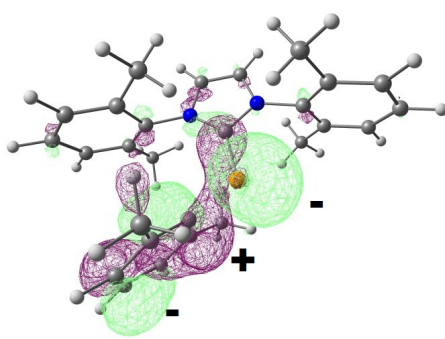
Tableau 4.1: Comparaison des principales données géométriques entre la structure expérimentale de **4.1** et son modèle calculé

liaison (Å)	RX	modèle
P=CN ₂	1,7651(1)	1,773
C _{ipso} –P	1,8318(1)	1,866
PC–N	1,3847(1)	1,394
	1,3788(1)	1,395
N–CC	1,4030(1)	1,402
	1,3875(1)	1,393
NC=CN	1,3385(1)	1,350
angle (°)	RX	modèle
CPC	106,08	105
CP=CN	13,13	21

**Figure 4.2.** Structure calculée du modèle de **4.1** : P=C=1,773 Å, PC–N=1,394 Å (valeur moyenne), CP=CN=21°

L'orbitale HO ($E=-0,1571$ u.a.) est essentiellement une paire libre de type p sur le phosphore qui est orthogonale au plan de l'imidazole. L'orbitale HO-1 ($E=-0,2175$ u.a.) correspond en partie à une paire libre au phosphore avec un fort caractère s (Tableau 4.2).

Tableau 4.2: Orbitales moléculaires frontières de **4.1** représentée à 97 % de probabilité

HO	HO-1
	
E=-0,1571 u.a.	E=-0,2175 u.a.

L'analyse NBO de la structure électronique du modèle de **4.1** a été effectuée, avec les mêmes bases et la même fonctionnelle que l'optimisation. La charge NBO au phosphore est de +0,26 e c'est-à-dire pratiquement la moitié de la charge portée par le phosphorène à polarité inversée étudié précédemment (+0,42 e), ce qui illustre bien l'effet de l'azote supplémentaire (plus grande donation dans la liaison P=C). Le carbone PCN₂ comporte une légère charge positive de 0,12 e alors que le carbone de la liaison P=C du phosphorène à polarité inversée porte une charge de -0,34 e . C'est dû à l'effet σ -attracteur des deux azotes beaucoup plus marqué qu'avec un seul. Les azotes portent des charges de -0,46 e , c'est-à-dire une charge négative équivalente à celle du ligand du chapitre précédent **3.1b**. L'indice de Wiberg de la liaison P=CN₂ de 1,33 confirme l'affaiblissement de la liaison par rapport au ligand précédent déjà constaté par l'allongement de la longueur de liaison. Les liaisons PC-N ont un indice de 1,11, c'est-à-dire plus faible que dans **3.1b**. La présence de deux azotes liés au carbone fait que la donation individuelle de chacun des azotes est moindre et donc le caractère multiple des liaisons moins marqué. De plus, l'aromaticité du noyau imidazole contribue à délocaliser les paires libres des azotes sur les carbones de la liaison NC=CN. Les liaisons N-CC et NC=CN ont respectivement des indices de Wiberg de 1,07 et de 1,69. La décomposition NBO des orbitales montre l'existence d'une liaison $\pi_{P=CN_2}$ peuplée de 1,93 e^- mais qui est fortement polarisée sur le phosphore avec 63 % c'est-à-dire 7 % de plus que dans le cas de **3.1b**, ce qui montre une localisation plus importante des électrons sur le phosphore. Le phosphore comporte également une paire libre avec un très fort caractère s de 68 % et peuplée à 1,92 e^- . Les liaisons σ_{P-C} ont un fort caractère p de 84 % sur le phosphore et sont fortement polarisées vers le carbone (65 % en moyenne). Cela montre une fois de plus la non-hybridation du phosphore avec de très faibles participation de l'orbitales s aux liaisons σ , qui en contre-partie participe à la paire libre. Les paires libres des azotes sont peuplées à 1,62 e^- .

4.2.2 Complexes d'or

Afin d'appauvrir encore la liaison $P=C$, le ligand **4.1** a été mis à réagir avec un précurseur d' Au^I : $[Au(THT)Cl]$. En effet, l'or est connu pour se comporter comme un acide de Lewis et peut donc être capable d'appauvrir la liaison. Bien que les complexes d'or de phosphinidène terminaux ne soient pas connus, des complexes multi-métalliques où l'or est coordonné à un phosphinidène existent [247]. De plus, Weber a décrit le clivage de liaisons $C=P$ du ligand $tBuP=C(NMe_2)_2$ lors de la réaction avec $LAuCl$ où L est un ligand parmi PPh_3 , THT ou CO. Des cristaux isolés dans le dichlorométhane comportent des phosphinidènes μ^3 avec libération d'un cation $(Me_2N)_2CCl^+$ [74]. La libération de cet ion est probablement la force motrice de cette réaction (SCHÉMA 4.25).

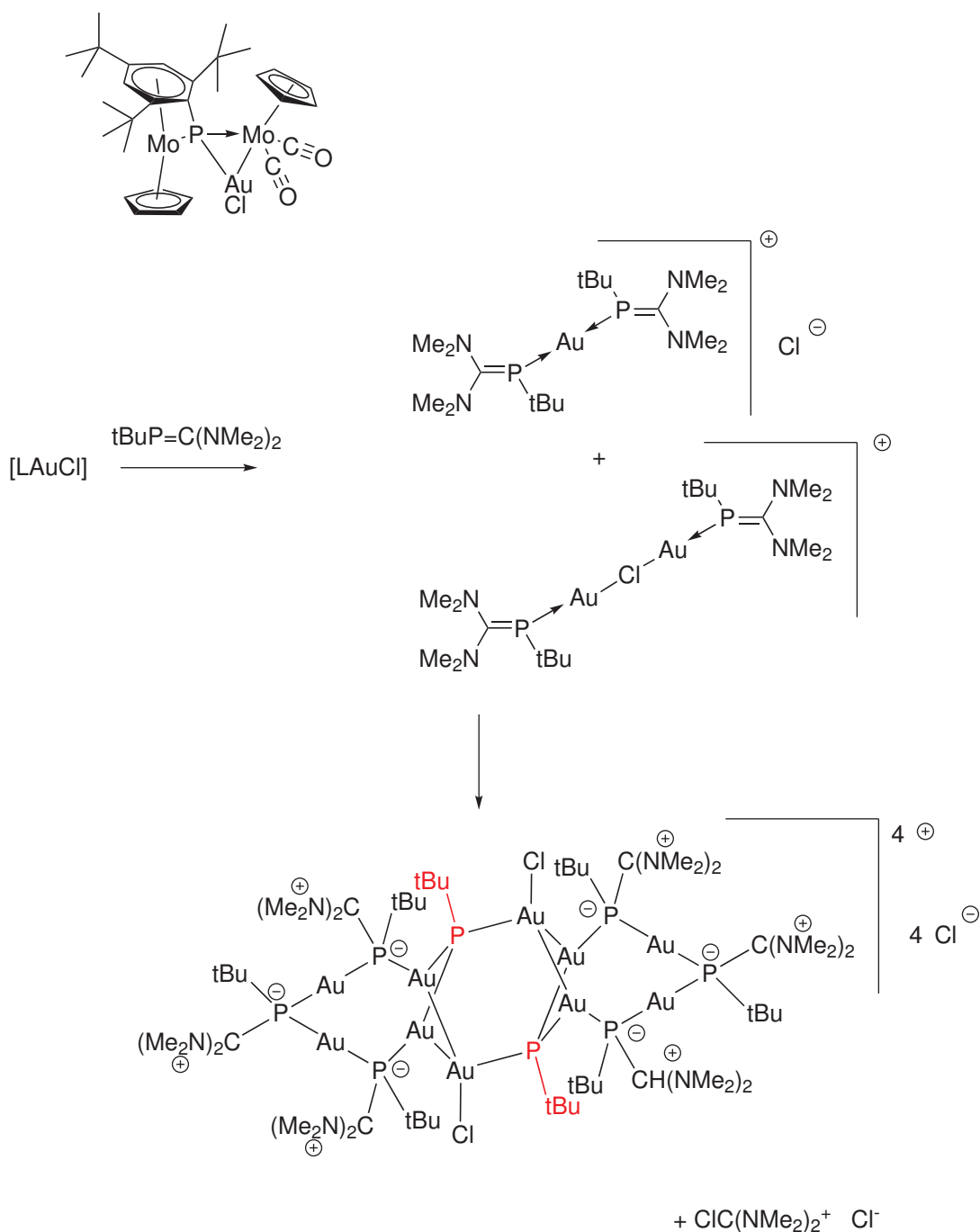


Schéma 4.25. Exemples de complexe de phosphinidène d'or et formation du complexe de phosphinidène μ^3 à partir d'un phosphaalcyne à polarité inversée décrite par Weber [74, 247]

De plus, un complexe de phosphinidène $[\text{NHC}-\text{Au}=\text{P}-\text{Mes}]^+$ correspondrait à un métal de la droite du tableau, à faible degré d'oxydation ce qui correspond bien à un complexe de phosphinidène électrophile (SCHÉMA 4.26).

4. VERS DES PRÉCURSEURS DE PHOSPHINIDÈNE ?

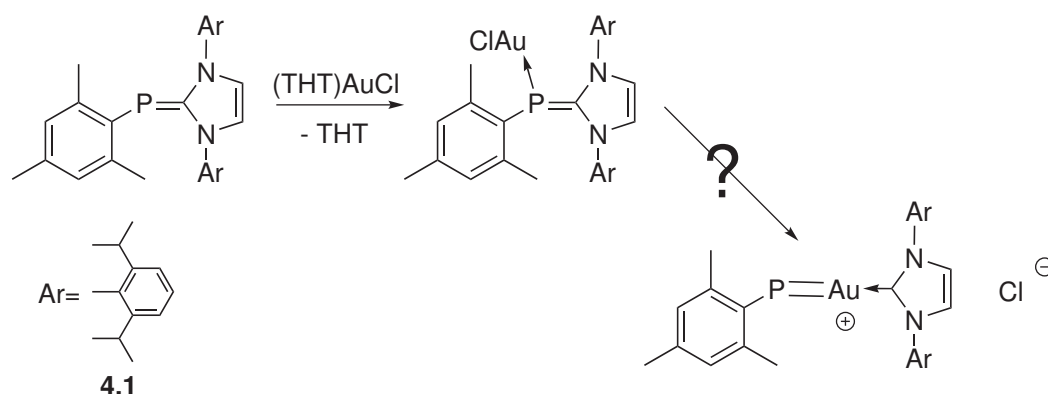


Schéma 4.26. Schéma de principe de la synthèse de phosphinidène par clivage de l'adduit carbène-phosphinidène **4.1** : complexation d'un fragment AuCl puis abstraction d'un chlore pour provoquer l'insertion

L'ajout d'un seul équivalent de précurseur [Au(THT)Cl] sur le ligand **4.1** conduit à deux singulets en RMN ^{31}P à $\delta = -48$ ppm (nouveau produit) et $\delta = -55$ ppm (**4.1**) dans un rapport de 1 à 2. L'absence de couplage entre l'or et le phosphore ne permettant pas de déterminer la stœchiométrie des complexes formés, **4.1** a été mis à réagir avec des quantités variables de précurseur. Lorsque le ligand est mis avec deux équivalents de précurseur, on retrouve le produit à -48 ppm, le signal à -55 ppm ayant disparu complètement, ce qui suggère une stœchiométrie de 2 or pour un phosphore (voir B.4 page 200). Le fait qu'on observe pas un produit où l'or comporte deux adduits phosphinidène-carbène comme Weber [74] s'explique probablement par l'encombrement stérique important du ligand (SCHÉMA 4.27).

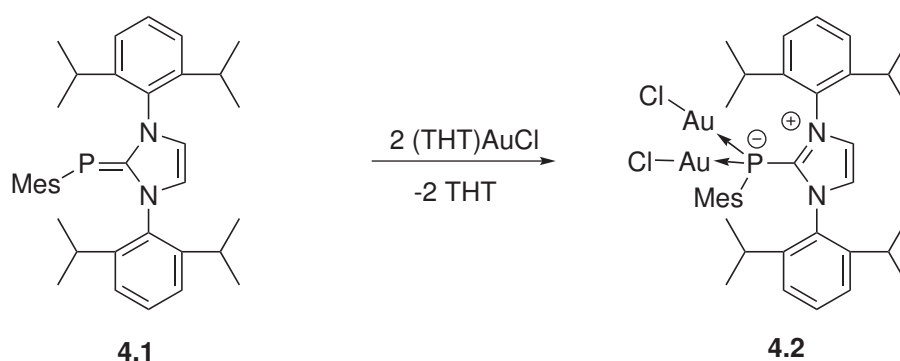


Schéma 4.27. Synthèse du complexe d'or bimétallique **4.2** par ajout de 2 équivalents de (THT)AuCl sur **4.1**

La structure RX de **4.2** a été obtenue et elle confirme la structure phosphore pontant. C'est un produit peu sensible à l'air car les deux paires libres du phosphore sont coordonnées. Avec un demi-équivalent, on récupère deux singulets à $\delta = -30$ ppm et $\delta = -55$ ppm (ligand libre) dans un rapport d'environ 1 pour 1. L'ajout d'un demi-équivalent

supplémentaire fait apparaître le pic à $\delta = -48$ ppm et fait progressivement disparaître le pic à -30 ppm. Le fait que le système évolue lorsqu'on rajoute du précurseur métallique indique que la formation du produit à -30 ppm est réversible et donc qu'il ne peut pas être isolé : si on lavait l'excès de ligand, on formerait les produits correspondant au produit bimétallique.

4.2.2.1 Structure du complexe bimétallique

Le complexe d'or à phosphore pontant **4.2** a pu être cristallisé par diffusion d'un non-solvant (éther de pétrole) dans une solution saturée du complexe dans le dichlorométhane (voir C.3 page 226). Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles incolores.

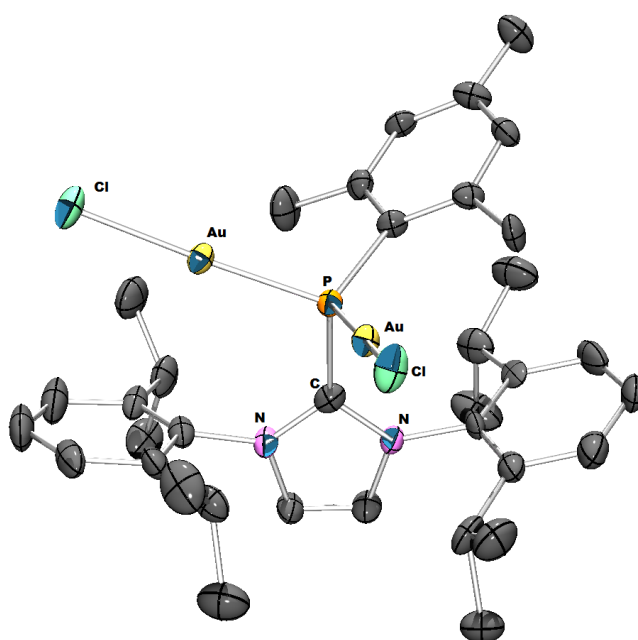


Figure 4.3. Structure cristallographique du complexe d'or bimétallique **4.2** : $P=CNN=1,8519(1)$ Å, $P-Mes=1,8522(1)$ Å, $PC-N=1,3583(1)$ Å et $1,3560(1)$ Å, $Au-P=2,2452(2)$ Å et $2,2530(1)$ Å, $Au-Cl=2,3028(2)$ Å et $2,2990(1)$ Å, $CPC=106.7(3)^\circ$, $AuPAu=100,17(7)^\circ$, $PAuCl=171,87(7)^\circ$ et $173,27(7)^\circ$; l'allongement de la liaison $P=C$ par rapport au ligand libre est sensible ($1,85$ Å contre $1,77$ Å)

Le phosphore est tétraédrique et coordonné à deux atomes d'or (FIGURE 4.3). Les atomes d'or sont également coordonnés chacun à un atome de chlore. Chaque atome d'or a une géométrie linéaire. Le noyau imidazole est plan : la somme des angles sur le carbone NCN est de $359,71^\circ$, celle des azotes est de $359,71^\circ$ et de $359,58^\circ$ et l'angle dièdre NCCN est de $0,60^\circ$. Le phosphore est dans le plan de l'imidazole puisque le carbone NCN est plan. L'angle CPC est de 106.74° , c'est-à-dire pratiquement l'angle d'un tétraèdre régulier. La coordination de deux atomes force l'hybridation du phosphore

en sp^2 , ce qui explique (avec l'encombrement stérique) l'élargissement de l'angle CPC par rapport au ligand libre. Les angles dièdres CPCN sont de $54,22^\circ$ et $132,88^\circ$, c'est-à-dire que le carbone *ipso* du groupe mésityle n'est pas dans le plan de l'imidazole. L'angle AuPAu est de $100,17^\circ$ et les angles PAuCl mesurent $171,87^\circ$ et $173,27^\circ$ c'est-à-dire qu'ils sont quasiment linéaires. L'angle entre l'atome d'or et le plan de l'imidazole est de 10° pour l'un et de 74° pour l'autre. La liaison P=CNN mesure $1,8519(1)$ Å, c'est-à-dire environ $0,1$ Å plus longue que sur le ligand libre. La liaison P–Mes mesure $1,8522(1)$ Å. Les deux liaisons sont donc équivalentes et plus longues que des liaisons P–C d'une phosphine complexée (environ $1,83$ Å [164]) et cohérente avec les longueurs P–C d'un complexe phosphore pontant : entre $1,83$ Å et $1,91$ Å [162, 164] suivant les substituants du phosphore. Cela confirme que l'affaiblissement de la liaison visé est bien obtenu. Les liaisons PC–N mesurent respectivement $1,3583(1)$ Å et $1,3560(1)$ Å c'est-à-dire qu'elles sont plus courtes que sur le ligand de départ, ce qui est dû au fait que le phosphore ne peut pas donner de densité au carbone car il a déjà deux métaux. La longueur de ces liaisons est comparables avec la longueur de leurs équivalents dans les carbènes d'Arduengo nus qui mesurent de $1,36$ à $1,37$ Å [248] suivant les substituants. Les liaisons Au–P mesurent respectivement $2,2452(2)$ Å et $2,2530(1)$ Å cohérentes avec la valeur de référence de $2,27$ Å pour une liaison Au–P(Ph)₃ [248] et un peu plus longues que les valeurs des longueurs de liaisons μ^2 P–Au du cluster d'or de phosphaalcène à polarité inversée d'or et de phosphinidène de Weber [74] (voir SCHÉMA 4.25 page 159) dont les valeurs sont comprises entre $2,306$ Å et $2,324$ Å. Les liaisons Au–Cl mesurent $2,3028(2)$ Å et $2,2990(1)$ Å pour une valeur de référence de $2,30$ Å [248]. La structure confirme donc que la coordination permet d'affaiblir significativement la liaison P=CN pour former un complexe de type phosphore.

4.2.2.2 Déshalogénéation des complexes d'or

Les atomes d'or dans le complexe bimétallique **4.2** ayant déjà deux ligands, ils ne peuvent pas accepter plus de ligands et ne peuvent donc pas s'insérer dans la liaison P=C pour former un complexes de phosphinidène électrophile. Le phosphinidène électrophile étant un ligand de type L, il n'est pas nécessaire que l'atome d'Au change de degré d'oxydation pour s'insérer. Pour libérer un site de coordination, l'ajout d'un équivalent d'AgBF₄ a été essayé, mais cela n'a pas permis d'isoler un complexe de phosphinidène (SCHÉMA 4.28).

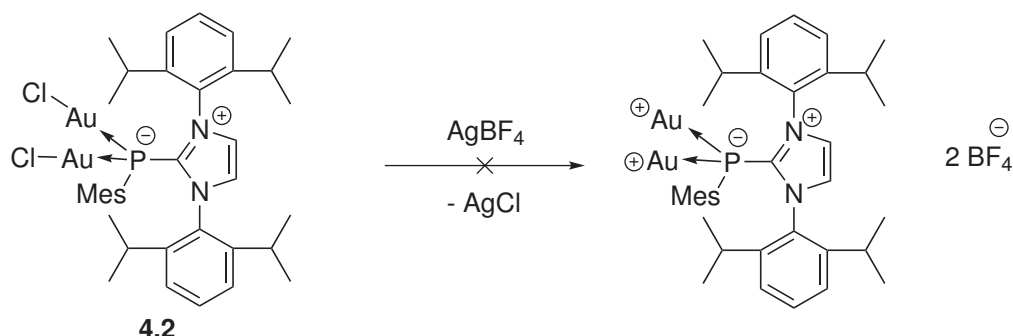


Schéma 4.28. La réaction de déshalogénéation du complexe bimétallique **4.2** n'est pas fructueuse : le complexe se dégrade avec précipitation de Au^0

L'ajout conduit à la formation de solide violet (précipitation d' Au^0) et à la dégradation du complexe, formant un produit sortant en RMN en singulet à $\delta = -100$ ppm, semblable au produit obtenu par l'ajout d'un équivalent d'acide sur le ligand. Afin de contourner cette difficulté, différentes stratégies, suggérées par les calculs théoriques menés en parallèle (4.2.2.4 page 165), ont été essayées sans pour autant se révéler fructueuses (SCHÉMA 4.29). Les différentes stratégies étaient :

- déshalogénéation du précurseur (en présence ou non de THT pour stabiliser la lacune), puis ajout d'un demi-équivalent de ligand,
- déshalogénéation du précurseur (en présence ou non de THT pour stabiliser la lacune), puis ajout d'un équivalent de ligand,
- déshalogénéation du complexe en présence de diphénylacétylène,
- chauffage du complexe en présence de diphénylacétylène.

4. VERS DES PRÉCURSEURS DE PHOSPHINIDÈNE ?

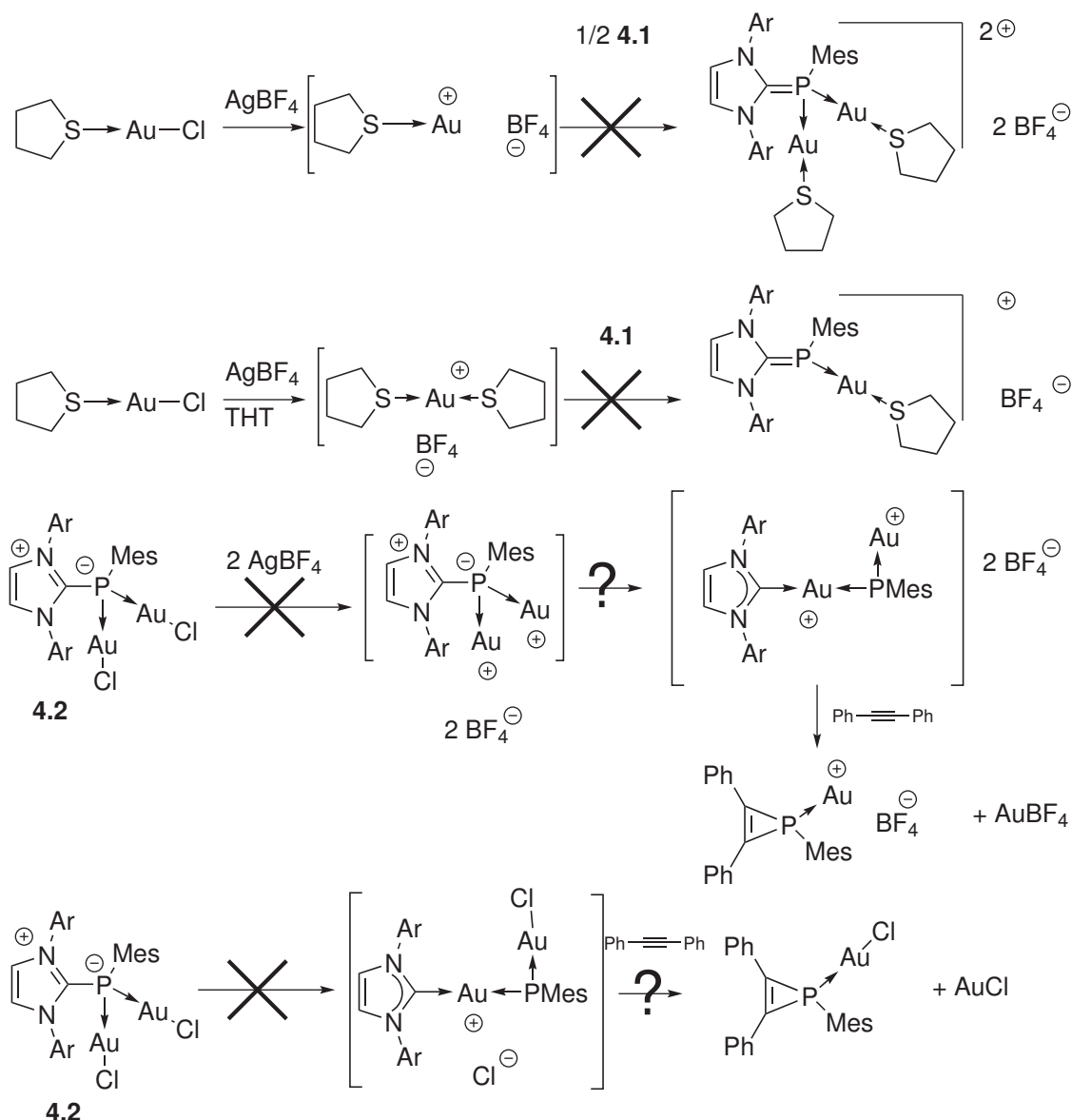


Schéma 4.29. Schéma des méthodes essayées et des réactions attendues pour générer un complexe de phosphinidène d'Au par clivage du ligand **4.1** : génération d'un complexe cationique transitoire de Au^I, déshalogénéation ou chauffage de **4.2**

Comme dit précédemment, aucune de ces stratégies n'a permis de mettre en évidence un complexe de phosphinidène ou un phosphirène qui serait la marque de la formation transitoire d'une telle espèce (ou tout du moins qui montrerait que cette espèce puisse constituer un précurseur de phosphinidène valable).

4.2.2.3 Complexes mono-métalliques

Comme les complexes bimétalliques ne permettent pas la formation de phosphinidène, le ligand **4.1** a été mis à réagir dans le dichlorométhane avec un équivalent d'un autre précurseur d'or afin de faire un complexe monométallique : $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$. En l'absence d'un agent déshalogénant, aucune interaction n'est observée, ce qui n'est pas étonnant puisque le précurseur comporte deux ligands. Après ajout d' AgBF_4 et filtration sur célite, on forme un complexe dont le signal en RMN du ^{31}P est composé de deux doublets à $\delta=45,8$ ppm et $\delta=-51,3$ ppm avec une constante de couplage $^2J_{\text{P-P}}=170$ Hz (SCHÉMA 4.30, voir B.4 page 200) (composé **4.3**).

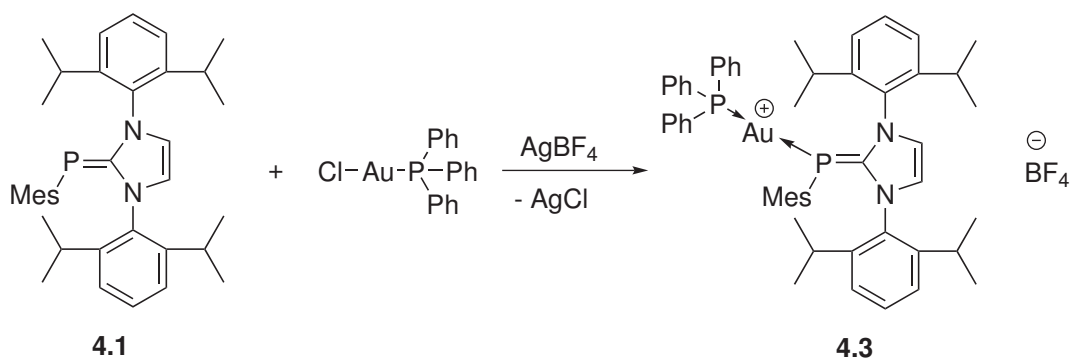


Schéma 4.30. Synthèse du complexe monométallique d'or **4.3** à partir de **4.1** et de PPh_3AuCl déshalogéné *in situ*

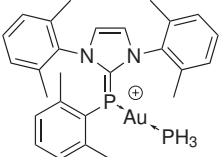
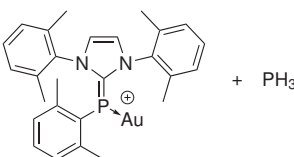
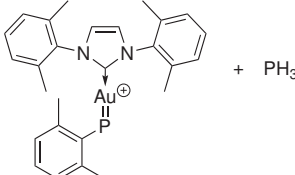
L'encombrement stérique de ce complexe évite que les deux paires libres du ligand phosphaaalcène ne soient coordonnées. Le chauffage au reflux du toluène de ce complexe ne permet pas de former un complexe phosphinidène ou un complexe de dégradation correspondant à ce type d'intermédiaire. L'absence de site de coordination libre sur ce complexe ne permet pas au ligand de se scinder en deux en restant accroché au métal, et ceci d'autant plus qu'un phosphinidène et un carbène d'Arduengo sont des ligands de type L et non de type X. La coupure du ligand se ferait sans changement du degré d'oxydation du métal et nécessiterait donc l'éjection d'un ligand.

4.2.2.4 Calculs théoriques

Afin d'expliquer pourquoi la formation de complexes de phosphinidènes (même transitoires) n'a pas été observée dans les conditions testées, des modèles des complexes formés et des complexes cibles ont été calculés. Comme la formation d'un complexe monométallique chloré n'est pas réaliste, les calculs ont été faits avec un modèle du complexe monométallique cationique comportant une phosphine. Pour simplifier le calcul, la triphénylphosphine a été modélisée par une molécule de phosphine et les substituants arènes du ligand (groupe mésityle sur le phosphore et groupes 2,6-diisopropylphényle sur le noyau imidazole) ont été remplacés par des groupes 2,6-diméthylphényle. Les calculs ont été fait en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31+G* pour tout les atomes

sauf pour l'or où la base utilisée était LANL2DZ avec pseudo potentiel (voir D.3 page 344).

Tableau 4.3: Energies relatives des modèles des espèces formées et visées

			
ZPE (kcal/mol)	0	28,0	32,9
Gibbs (kcal/mol)	0	18,7	20,7

Même sans calculer les états de transition, les énergies relatives des espèces renseignent sur la faisabilité thermodynamique de l'insertion (Tableau 4.3). L'étape préalable de décooordination de la phosphine de **4.3** est la plus défavorable énergétiquement, puisque cela déstabilise l'espèce d'environ 30 kcal/mol, même si l'augmentation d'entropie rend la réaction moins défavorable. La décooordination peut être considérée comme étant sans état de transition, si on considère le chemin réactionnel consistant à éloigner la phosphine progressivement du métal. Si une telle énergie est envisageable comme barrière d'activation, la formation d'un produit avec une telle endothermicité est quasi impossible. Un calcul de la constante d'équilibre correspondant à une différence d'énergie de $\Delta G_R = 18$ kcal/mol donne une constante d'équilibre de $6,2 \cdot 10^{-14}$. L'étape d'insertion du métal dans la liaison P=C est pratiquement athermique, bien que légèrement défavorable selon le calcul. Cependant, cette étape nécessite la dissociation de la liaison P=C, donc une certaine énergie d'activation. Il n'est pas utile de calculer l'état de transition (bien qu'on puisse anticiper que son énergie ne soit pas négligeable pour casser la liaison) pour s'apercevoir que la synthèse d'un complexe de phosphinidène à partir du complexe linéaire cationique **4.3** n'est pas envisageable à cause de l'enthalpie libre de décooordination de la phosphine particulièrement défavorable. Par contre, ce calcul montre bien l'intérêt qu'aurait eu la génération d'un complexe cationique où l'or n'aurait qu'un seul ligand par deshalogénéation d'un complexe chloré (4.2.2.2 page 162) car dans ce cas, la décooordination de la phosphine n'est plus nécessaire et l'écart d'énergie entre les deux espèces est faible et la présence d'un agent piégeant (diphénylacétylène) aurait pu permettre de piéger le phosphinidène formé. L'ion Ag^+ est certes un abstracteur de chlorure puissant, mais il est aussi notoirement oxydant. L'utilisation d'autres agents deshalogénants non oxydants (comme NaBARF ou GaCl_3) mériterait d'être regardée.

4.2.3 Complexes de rhodium

Afin de comparer le comportement du ligand **4.1** avec celui du phosphaaalcène à polarité inversée, il a été mis à réagir avec le précurseur de rhodium $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$. L'ajout d'un équivalent de ligand dans le dichlorométhane sur le précurseur permet la formation d'un complexe dont le signal en RMN du ^{31}P est un doublet à $\delta = 7,6$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}} = 97,2$ Hz (SCHÉMA 4.31) (composé **4.4**, voir B.4

page 200). Ce complexe est sensiblement plus blindé que le complexe équivalent avec le phosphaaalcène à polarité inversée du 3 (**3.4**) car $[\text{MesP}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2]\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}$ a un signal à $\delta=31,8$ ppm, ce qui est cohérent avec l'effet du NHC qui est beaucoup moins π -accepteur que le fragment HCNMe_2 [178]. De même, la constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}}$ est moins élevée pour le complexe **4.4** que pour **3.4** car ce dernier avait une constante de couplage de 161 Hz. Cela montre qu'a priori, l'interaction avec le métal est moins intense.

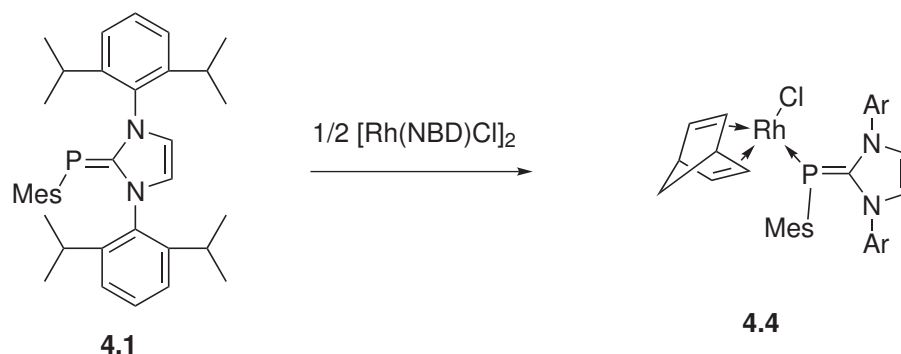


Schéma 4.31. Coordination de **4.1** sur $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ dans le dichlorométhane : formation de **4.4**

La déshalogénéation d'un tel complexe permettrait soit la génération d'un complexe comportant un site de coordination vacant qui pourrait permettre la formation d'un complexe de phosphinidène (insertion du métal dans la liaison $\text{P}=\text{C}$) soit, à l'image des complexes de phosphaaalcène à polarité inversée, la formation d'un dimère qui pourrait éventuellement être activé pour provoquer l'insertion (SCHÉMA 4.32).

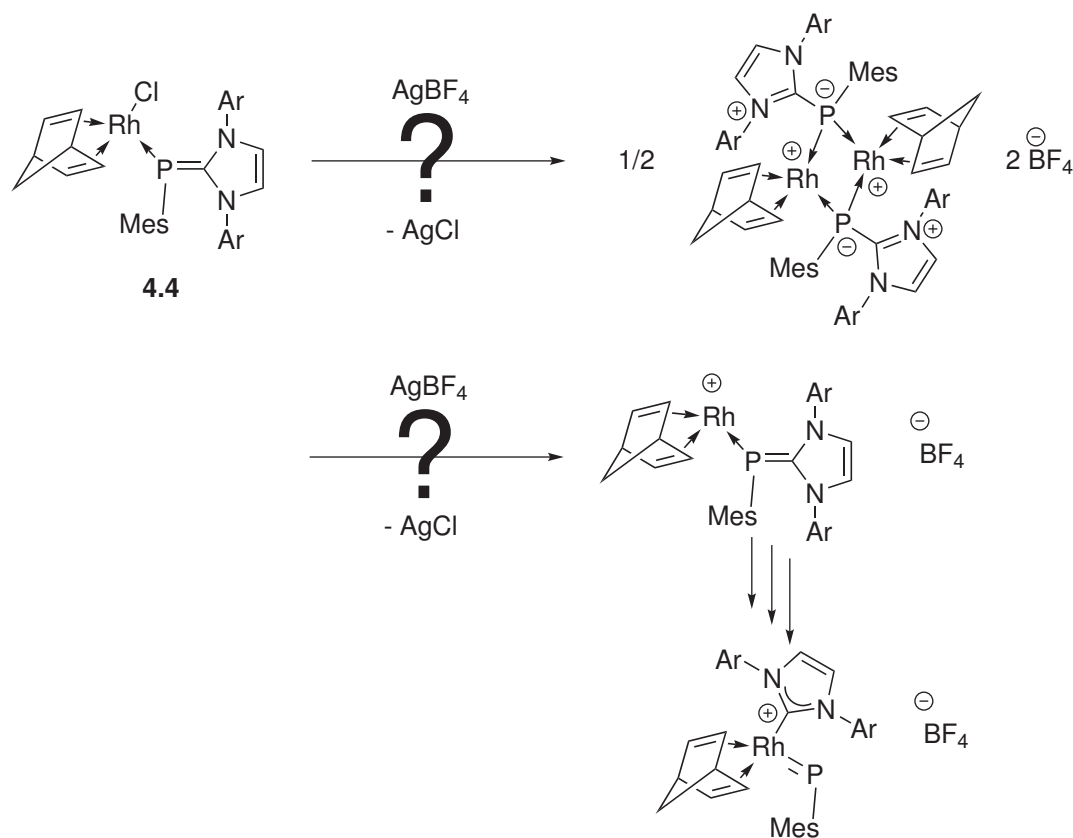


Schéma 4.32. Réactions attendues de la déshalogénation du complexe de rhodium **4.4**

Cependant, l'ajout d'un équivalent d' AgBF_4 sur le complexe **4.4** dans le dichlorométhane provoque l'oxydation du ligand, identifiée par la formation d'un composé sortant en RMN du ^{31}P sous forme d'un doublet à $\delta = -92,1$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-H}} = 254$ Hz. Le signal ne présente plus de couplage $^1J_{\text{P-Rh}}$ et avait déjà été rencontré lors de la déshalogénation des complexes d'or ou lorsque le ligand avait été exposé à l'air. La différence de comportement avec le ligand précédent est probablement due au fait que la densité du phosphore est plus importante que dans le cas du phosphaaalcène à polarité inversée **3.1b**, ce qui le rend beaucoup plus oxydable (ce qui avait déjà été observé par rapport à la stabilité à l'air du ligand libre). L'utilisation d'autres agents déshalogénant comme NaBArF ou GaCl_3 n'induit aucun changement du signal en RMN du ^{31}P et donc ne sont pas efficaces pour la déshalogénation. Face à l'impossibilité de déshalogéner le complexe, une autre stratégie a été testée : la synthèse d'un complexe directement à partir d'un précurseur cationique comportant deux ligands labiles. Ce précurseur est $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4]$, obtenu par déshalogénation de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ par AgBF_4 dans le dichlorométhane en présence d'un excès de COD [249]. Ceci permet d'éviter de mettre en contact le ligand avec les ions Ag^+ qui sont oxydants. Le spectre RMN du ^{31}P du produit de la réaction entre le ligand et un équivalent de $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4]$ dans le dichlorométhane montre un massif en forme de doublet mal défini, avec deux pics centrés sur $\delta = 0,8$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}} = 69$ Hz. Un essai de chauffage du

composé dans le toluène en présence d'un excès de tolane ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$) donne lieu à une dégradation du composé. Etant donné la faible interaction entre le rhodium et le ligand, suggérée par la constante de couplage faible et la forme mal définie du signal RMN, les travaux sur ce composé n'ont pas été poursuivis.

4.2.4 Réactions avec d'autres métaux

4.2.4.1 Réaction avec des précurseurs de platine

La réaction entre le ligand **4.1** et un équivalent de $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ dans le dichlorométhane conduit à la formation d'un complexe visible en RMN du ^{31}P à $\delta=174$ ppm avec un motif de pseudo-triplet avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Pt}}=906$ Hz. Cette valeur est plutôt faible pour un complexe de platine et traduit une interaction plutôt faible (SCHÉMA 4.33). Woollins *et al.* ont reporté les constantes de couplage $^1J_{\text{Pt-P}}$ sur des complexes de Pt^{II} comportant deux ligands phosphorés (phosphine, phosphinite phosphonite ou phosphite). Les constantes de couplages $^1J_{\text{Pt-P}}$ des complexes utilisés sont comprises entre 3500 et 5500 Hz, c'est-à-dire bien supérieures à la valeur enregistrée lors de la réaction [250].

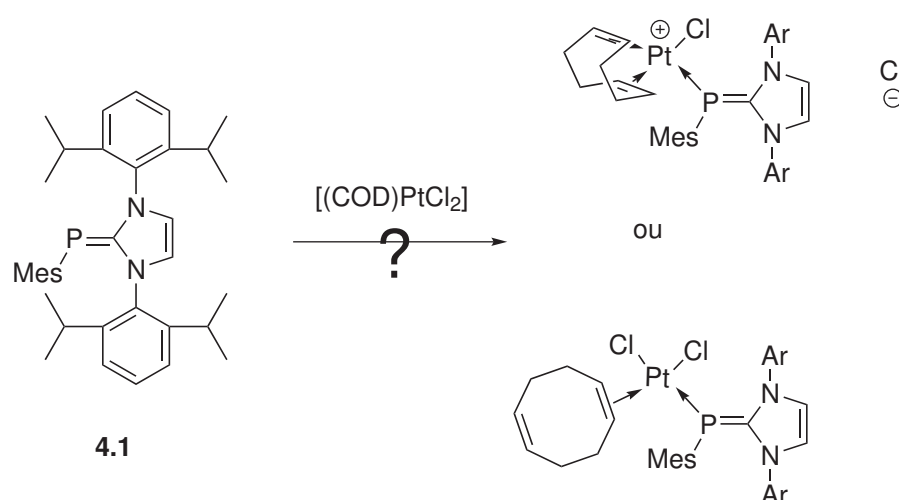


Schéma 4.33. Réaction supposée entre le ligand **4.1** et $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ permettant d'expliquer la faiblesse de l'interaction P–Pt

Ce complexe est très sensible et se dégrade facilement en un complexe sortant en pseudo triplet à $\delta=3$ ppm en RMN ^{31}P avec une constante de couplage $J_{\text{P-Pt}}=197$ Hz. Ce complexe est probablement un complexe entre le ligand hydrolysé et le précurseur de platine (grosse variation du déplacement chimique vers les valeurs négatives, comme lors de l'hydrolyse, faible interaction P–Pt qui laisse penser que le phosphore n'est plus disponible et présence de ligand hydrolysé). Dans tous les cas, la faible interaction P–Pt (qui se traduit par une constante de couplage $J_{\text{P-Pt}}$ particulièrement faible) montre que le platine n'est pas directement lié au platine. La sensibilité du produit n'a pas permis de le caractériser. Lorsqu'on ajoute deux équivalents de ligand **4.1** sur le précurseur métallique

dans le dichlorométhane, pour coordonner les deux sites libres potentiellement dégagés par le départ du COD, on obtient le même produit en complément du ligand libre. Après tirage à sec et dissolution dans le THF, l'ajout de deux équivalents de KC_8 conduit à une perte de signal RMN. Le ligand **4.1** ne déplace pas non plus des ligands bidentes comme DPPE ou DPPP sur les précurseurs $[(\text{DPPE})\text{PtCl}_2]$ ou $[(\text{DPPP})\text{PtCl}_2]$ ou des phosphines de $[(\text{PPh}_3)\text{PtCl}_2]$ et en présence de réducteur, le signal RMN du ligand MesP-NHC n'est pas déplacé et ne change pas de multiplicité. Le ligand ne s'accroche donc pas sur le complexe. Si **4.1** ne s'accroche pas sur le précurseur métallique, il est illusoire d'espérer le faire s'insérer dans la liaison $\text{P}=\text{C}$. L'utilisation de Pt^0 , qui est particulièrement apte à la rétrodonation, pourrait favoriser la formation d'un phosphinidène en stabilisant un phosphinidène électrophile. Cependant, **4.1** ne forme pas non plus de complexe en présence du complexe de Karstedt [185] (1 équivalent de ligand par métal).

4.2.4.2 Réaction avec $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$

Les complexes de rhodium comportant un ligand phosphine, un ligand Cp^* et un phosphinidène ont été décrits [251] et des complexes d'iridium comportant un ligand NHC, un ligand Cp^* et un phosphinidène ont été décrits plus récemment [252] (SCHÉMA 4.34).

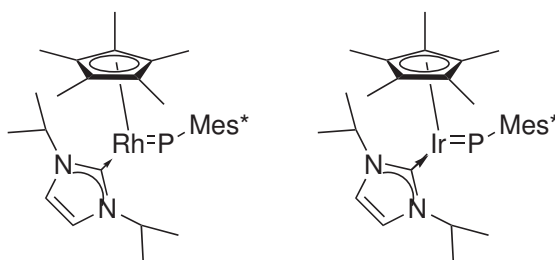


Schéma 4.34. Complexes de phosphinidène de rhodium et d'iridium décrits par Lammertsma *et al.* [252] : ils comportent un ligand phosphinidène et un ligand NHC

Une stratégie de synthèse possible de ce type de complexe à partir du ligand **4.1** consiste en son accroche sur le précurseur métallique $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, puis en la réduction à $2 e^-$ du complexe obtenu pour passer au degré d'oxydation Rh^{I} et espérer que le métal s'insère dans la liaison $\text{P}=\text{C}$. En effet, le dimère $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ peut facilement libérer un site de coordination (en se séparant en deux monomères) pour accrocher l'adduit phosphinidène-carbène **4.1** par le phosphore. Ensuite la réduction à deux électrons permettrait de générer un centre riche en électron qui s'insérerait dans la liaison $\text{P}=\text{C}$ pour permettre la rétrodonation au phosphinidène électrophile. Pour cela, **4.1** a été mis à réagir à température ambiante avec un demi-équivalent de $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ dans le THF. Dans ces conditions, il ne s'accroche pas au métal. L'ajout de deux équivalents de KC_8 pour réduire le métal n'a pas changé le résultat : le seul signal présent en RMN du ^{31}P est celui du ligand libre. La répétition de cette réaction dans le toluène sur une durée d'un week-end n'a pas non plus permis d'accrocher le ligand sur le métal. La réduction *in situ* ne permet donc pas dans les conditions testées de générer un complexe

de phosphinidène. D'autres voies pourraient être envisagées, comme l'utilisation d'un précurseur de Rh^{I} comme $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_6\text{Me}_6)$ en chauffant pour décoordonner C_6Me_6 en présence du ligand qui pourrait peut-être permettre de générer ces complexes s'ils sont thermodynamiquement favorables.

4.2.4.3 Réaction avec un précurseur de zirconocène

Les complexes de phosphinidène sur un zirconocène sont bien connus. Ils doivent comporter un ligand complémentaire pour être stable, qui peut être une phosphine ou même une molécule de solvant : $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})=\text{P}-\text{R}$ [190] (SCHÉMA 4.35).

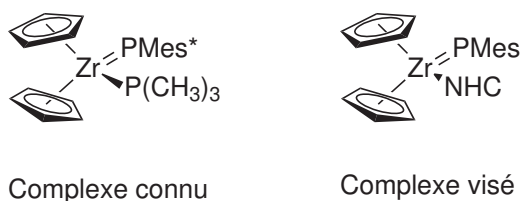


Schéma 4.35. Complexes de phosphinidène de zirconocène, connus [190] et visés par l'insertion du zirconocène dans la liaison $\text{P}-\text{NHC}$ de **4.1**

Le précurseur de zirconium Cp_2ZrCl_2 a été mis à réagir avec deux équivalents de $n\text{BuLi}$ à -78°C dans le THF pour former Cp_2ZrBu_2 qui peut éliminer une molécule de butane avec l'augmentation de la température pour former un complexe de butène $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{C}_4\text{H}_8)$ [253] dont on déplace facilement l'oléfine. On ajoute ensuite un équivalent de **4.1** et on laisse remonter en température. Cependant, la RMN ^{31}P montre que **4.1** ne s'accroche pas au précurseur (SCHÉMA 4.36).

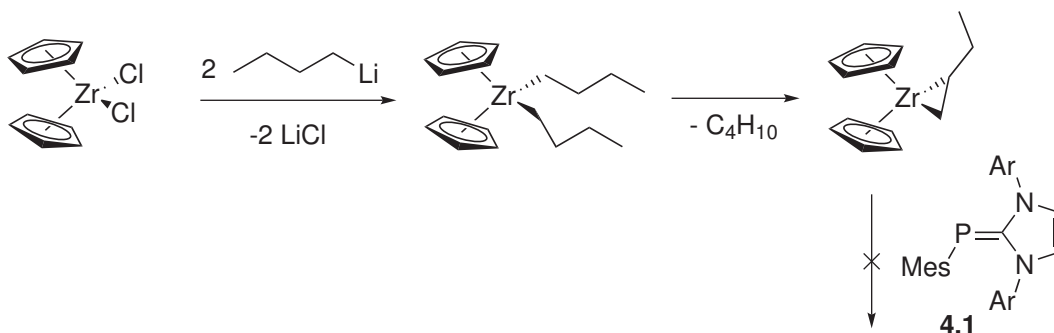


Schéma 4.36. Schéma de synthèse d'un complexe de phosphinidène de zirconocène envisagé : génération du zirconocène selon [253] et coordination de **4.1**

Face au manque de résultat, une autre stratégie a été tentée : **4.1** a été mis à réagir avec un équivalent de Cp_2ZrCl_2 et deux équivalents de KC_8 . Cela ne conduit pas non plus à la formation d'un complexe de zirconium. Le fragment $(i\text{PrO})_2\text{Ti}$ est pratiquement équivalent à Cp_2Zr , car dans ce fragment, les deux paires libres de l'oxygène sont coor-

données au titane. Une synthèse de ce précurseur est décrite par Eisch *et al* [254]. TiCl_4 est traité à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ par deux équivalents de $n\text{BuLi}$ puis on ajoute deux équivalents d'isopropanol avant de laisser remonter à température ambiante pour former $(i\text{PrO})_2\text{TiCl}_2$. La mixture est ensuite refroidie de nouveau à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ et deux équivalents de $n\text{BuLi}$ sont ajoutés et la mixture est ramenée à température ambiante et LiCl est éliminé en ajoutant du toluène et en filtrant (SCHÉMA 4.37). L'ajout d'un équivalent de **4.1** sur ce produit n'a pas permis d'isoler un complexe de titane.

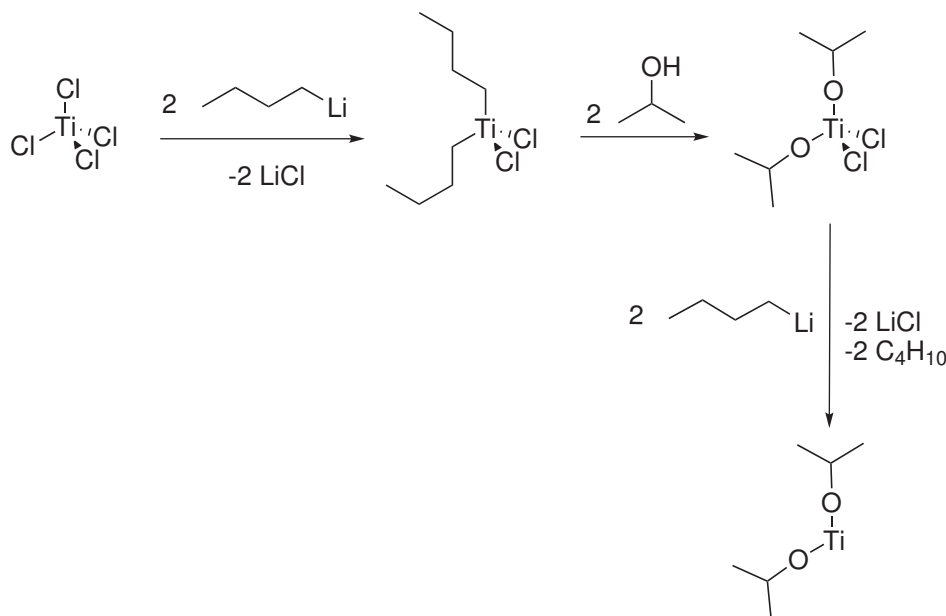


Schéma 4.37. Schéma de synthèse de $(i\text{PrO})_2\text{Ti}$ à partir de TiCl_4 selon [254]

4.2.4.4 Réaction avec $[\text{ArRuCl}_2]_2$

Des complexes de phosphinidène de ruthénium(0), avec une arène coordonnée en η^6 et un ligand NHC ont été décrits récemment par le groupe de Lammertsma [215]. La synthèse passe par la coordination d'une phosphine primaire sur un précurseur comme $[\text{ArRuCl}_2]_2$ qui est ensuite déprotonné avec deux équivalents de NHC. Un troisième équivalent permet de stabiliser le complexe en se coordonnant dessus. Le signal en RMN du complexe est facilement reconnaissable avec son déplacement chimique à $\delta=752\text{ ppm}$ (SCHÉMA 4.38).

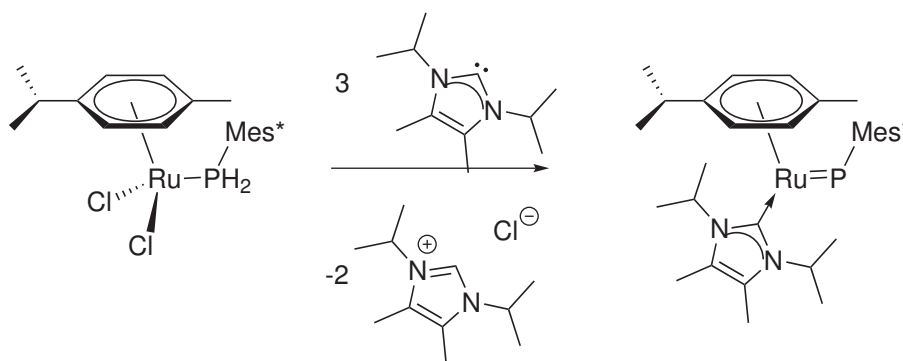


Schéma 4.38. Exemple de synthèse de complexe de phosphinidène de ruthénium : le carbène sert à la fois de ligand et de base [215]

L'ajout d'un équivalent de ligand **4.1** par métal sur le précurseur $[\text{ArRuCl}_2]_2$ où Ar est le paracymène, ne conduit pas à son accroche sur le métal ce qui montre que ce dernier n'arrive pas à déplacer les chlorures μ^2 pour casser le dimère pour s'accrocher sur le site libéré. L'ajout de deux équivalents de KC_8 pour réduire le ruthénium en Ru^{I} et ainsi promouvoir l'insertion du métal dans la liaison $\text{P}=\text{C}$ ne change rien : le ligand ne s'accroche toujours pas sur le métal.

4.2.5 Synthèse d'autres ligands moins encombrés stériquement

Face au manque de réactivité du ligand vis-à-vis des précurseurs métalliques, de nouveaux ligands ont été synthétisés, qui comportent des substituants moins encombrants sur les azotes : les groupes 2,6-isopropylphényles ont été remplacés par des groupes isopropyles. Deux versions ont été synthétisées, qui comportent respectivement un groupe supermésityle (composé **4.5b**) ou un groupe mésityle (composé **4.5a**) sur le phosphore. La synthèse a été effectuée de la même manière que pour **4.1** : un adduit $\text{RPCl}_2\text{-NHC}$ est réduit par le magnésium dans le THF puis tiré à sec et extrait à l'éther de pétrole. Ces ligands sont très sensibles à l'oxydation que le précédent (SCHÉMA 4.39, voir B.4 page 200).

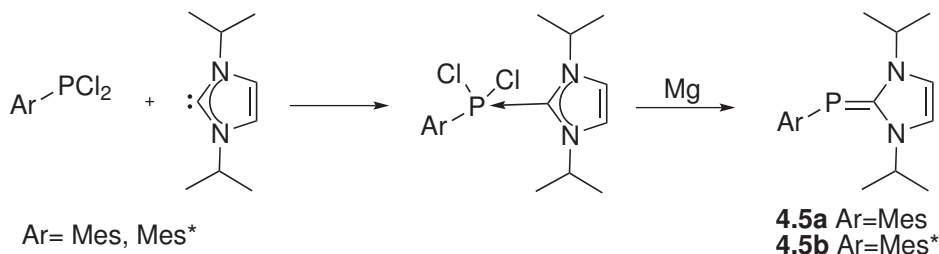


Schéma 4.39. Synthèse des nouveaux ligands **4.5a** et **4.5b**, moins encombrés stériquement que **4.1**, par réduction d'un adduit dichlorophosphine-carbène

Leurs signaux en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sont des singulets à respectivement $\delta = -83,1$ ppm

pour **4.5b** et $\delta = -82,7$ ppm pour **4.5a**. La comparaison avec **4.1** dont le signal était à $\delta = -54$ ppm montre que le phosphore est encore plus blindé, ce qui traduit le fait que le NHC accepte encore moins la rétrodonation du phosphore. Cela montre que caractère double de la liaison P=C est encore plus ténu qu'avec un NHC comportant des substituants aromatiques. Cette observation est cohérente avec les observation de Bertrand [178]. Ces ligands sont donc doublement intéressants, car ils sont à la fois moins encombrés stériquement, ce qui peut faciliter leur coordination à un métal, mais aussi, la moindre délocalisation des paires libres des azotes permet au NHC de se comporter quasi uniquement comme un donneur σ pur et affaibli donc encore plus la liaison qu'on souhaite couper. La faiblesse de cette liaison implique que le phosphore est riche en électrons (il n'en donne pas au carbène), ce qui explique la grande sensibilité de ces ligands à l'hydrolyse et à l'oxydation.

4.2.5.1 Réaction avec $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$

La réaction entre **4.5b** et un demi-équivalent de $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ dans le dichlorométhane conduit à la formation d'un complexe dont le signal en RMN du ^{31}P sort à $\delta = -48$ ppm avec une constante $^1J_{\text{P-Rh}} = 134$ Hz (composé **4.6b**, voir B.4 page 200). L'ajout de GaCl_3 ou de NaBARF conduit à la perte du couplage P–Rh. La réaction entre **4.5a** et un demi-équivalent de $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ dans le toluène conduit à la formation d'un complexe dont le signal en RMN du ^{31}P sort à $\delta = -49$ ppm avec une constante $^1J_{\text{P-Rh}} = 117$ Hz (composé **4.6a**). L'ajout de NaBARF conduit à la formation d'un triplet en RMN du ^{31}P à $\delta = -57$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{P-Rh}} = 121$ Hz (composé **4.7**, voir B.4 page 200) accompagné d'un produit de dégradation du ligand. Cependant, la caractérisation complète n'a malheureusement pas pu être effectuée (SCHÉMA 4.40).

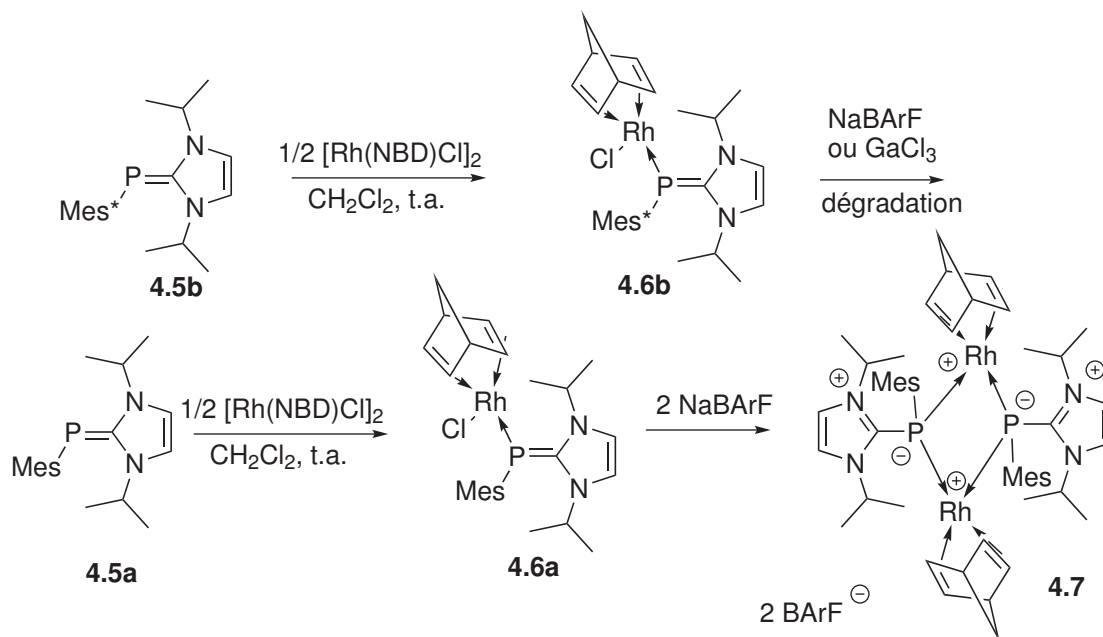


Schéma 4.40. Structures des complexes obtenus par réaction des ligands **4.5a** et **4.5b** avec $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$: formation de **4.6a**, **4.6b** et **4.7**

Ce point est intéressant, car cela montre que **4.5a**, le moins encombré stériquement, est suffisamment petit pour former un dimère. De plus, il est intéressant de noter que la formation du dimère **4.7** n'entraîne pas de diminution sensible de la constante de couplage $^1J_{\text{Rh-P}}$, contrairement à ce qui avait été observé sur **3.1b** pour lequel la formation du dimère **3.5** à partir de **3.4** entraînait une diminution de 161 Hz à 89,9 Hz de la constante de couplage. Ceci est probablement lié au fait que le caractère phosphinidène marqué de **4.5a** entraîne la présence de deux paires libres sur le phosphore et donc peu de modification des paires libres lors de la coordination (contrairement au phosphaaal-cène à polarité inversée **3.1b** qui doit retirer de la densité de la double liaison pour se coordonner en μ^2).

4.2.5.2 Réaction avec $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$

Les deux ligands **4.5a** et **4.5b** ont été mis à réagir dans le toluène avec un demi-équivalent de $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (pour favoriser la coordination, sachant que les ligands en excès sont facilement éliminés par lavage à l'éther de pétrole) et agités pendant un week-end. Cela ne conduit pas à leur accroche sur le métal. La réaction entre **4.5b** et un demi-équivalent de $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ dans le dichlorométhane ne donne pas non plus lieu à la formation d'un complexe, et l'ajout d'un équivalent de chlorure de gallium pour abstraire un chlore et forcer la coordination conduit à la dégradation du ligand. La réduction *in situ* de $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ par le magnésium-anthracène dans le THF puis ajout de **4.5b** ne conduit pas non plus à l'accroche du ligand. **4.5b** étant stable en milieu fortement réducteur, la même réaction a été testée en ajoutant tous les réactifs dès le

début dans le THF, sans plus de résultat.

4.2.5.3 Réaction avec des précurseurs d'or

La réaction entre le ligand **4.5a** et deux équivalents d'[(THT)AuCl] conduit à la formation d'un complexe sortant en RMN du ^{31}P en singulet à $\delta = -53$ ppm (espèce **4.8**). Ce complexe est semblable à ce qu'il avait été obtenu avec le ligand **4.1**, c'est-à-dire que le phosphore coordonne en μ^2 deux fragments [AuCl]. La réaction entre le **4.5a** et un équivalent de [(PPh₃)AuBF₄] (obtenu en mélangeant [(PPh₃)AuCl] avec un équivalent de AgBF₄ dans le dichlorométhane puis en filtrant sur célite), permet d'obtenir un complexe dont les signaux en RMN du ^{31}P sont un doublet à $\delta = -89$ ppm avec une constante $^2J_{\text{P-P}} = 249$ Hz et un massif à $\delta = 38$ ppm (SCHÉMA 4.41) (espèce **4.9**).

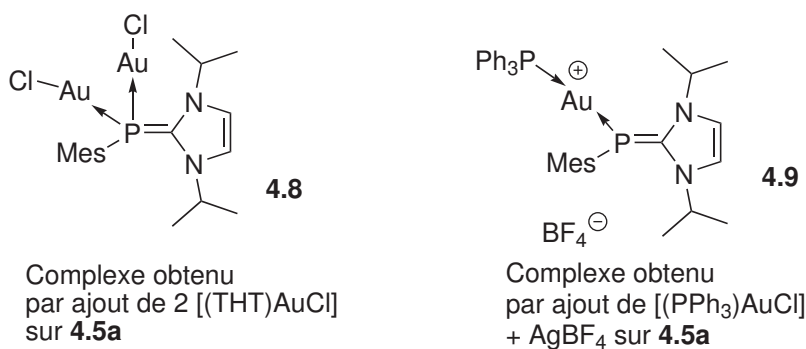


Schéma 4.41. Structure probable des complexes obtenus par réaction du ligand **4.5a** avec des précurseurs d'or : formation de **4.8** et **4.9**

4.2.5.4 Réaction avec [ArRuCl₂]₂

L'ajout dans le THF d'un équivalent par métal de **4.5b** ne conduit pas l'accroche du ligand sur le précurseur et l'ajout d'un réducteur (KC₈) ne change rien. Une fois de plus ce ligand ne permet pas de déplacer les chlorures μ^2 du dichlorure de ruthénium-*paracymène*, même en présence d'un réducteur fort.

4.3 Conclusion

Bien qu'ils aient été engagés dans des réactions qui pouvaient produire des complexes de phosphinidènes stables et connus, les adduits NHC-phosphinidène n'ont pas permis de synthétiser de tels complexes dans les conditions testées. Plusieurs causes expliquent ce manque de succès. Tout d'abord, ces ligands ne se coordonnent pas bien : ils ne dissocient pas certains dimères avec des chlores coordonnés en μ^2 (dichlorure de ruthénium-*paracymène*, [Cp^{*}RhCl]₂). Le ligand avec un NHC comportant des substituants 2,6-isopropylphényle **4.1** est fortement encombré stériquement ce qui ne l'aide pas à se coordonner correctement et ceci d'autant plus que sa paire libre sur le phosphore a un très fort caractère *s* ce qui en fait une paire libre diffuse peu apte au recouvrement.

Cependant, l'utilisation d'un carbène plus petit et comportant des substituants alkyles (**4.5a** et **4.5b**) permet de réduire significativement ce problème en diminuant cet encombrement mais aussi en enrichissant le phosphore puisqu'il permet de faire des dimères de rhodium où le phosphore est pontant en μ^2 . Toutes ces caractéristiques empêchent la formation de complexes stables entre le métal et le précurseur, ce qui est pourtant une étape nécessaire pour dissocier la liaison $P=CN_2$. Par ailleurs, ces molécules sont moins réactives que d'autres précurseurs de phosphinidène puisqu'elles ne réagissent pas avec le benzaldéhyde (réaction de phospha-Wittig) contrairement aux phosphanylidènephosphines $RP=PR_3$ par exemple. Cependant, il a été montré par Weber qu'il est possible de les dissocier, soit face à d'autres molécules organiques comme les cétones [255], soit dans la sphère de coordination d'un métal [74, 256]. Il serait donc intéressant de les mettre en œuvre face à des précurseurs où le métal est directement au degré d'oxydation auquel on souhaite faire l'insertion (pour éviter de devoir faire une réduction *in-situ* qui déstabilise le précurseur métallique) comme par exemple $Cp^*Rh(C_6Me_6)$ qui peut libérer lentement par chauffage un fragment $[Cp^*Rh]$. De plus trois complexes ont pu être synthétisés (**4.7**, **4.8** et **4.9**), sur lesquels le ligand est accroché au bon degré d'oxydation : il ne reste qu'à activer le complexe pour permettre l'insertion du métal dans la liaison $P=C$ (SCHÉMA 4.42).

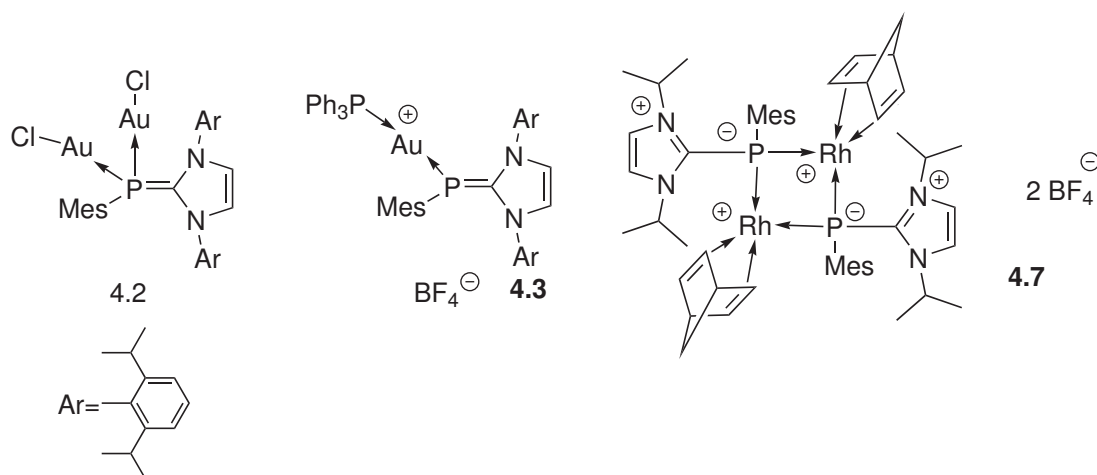


Schéma 4.42. Complexes à activer pour déclencher l'insertion du métal dans la liaison $P=C$

Enfin, la structure électronique du ligand pourrait être encore affinée pour affaiblir d'avantage la liaison $P=C$ et en favoriser le clivage et/ou pour améliorer le recouvrement entre le ligand et un métal.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Contents

5.1	Conclusions générales	179
5.2	Perspectives	182

5.1 Conclusions générales

Les phosphaalcènes à polarité normale ou inversée possèdent des propriétés électroniques originales par rapport aux phosphines, les premiers étant *a priori* susceptibles de stabiliser des métaux riches comme le nickel ou le platine au degré d'oxydation zéro grâce à la présence d'une orbitale π^* facilement accessible [8]. Cependant, nous avons montré que ces ligands, malgré une géométrie favorable, ne parviennent pas à coordonner efficacement ces métaux à ce degré d'oxydation, puisqu'une isomérisation du ligand est observée, à la place de la complexation attendue, tant avec le nickel qu'avec le platine (SCHÉMA 5.1).

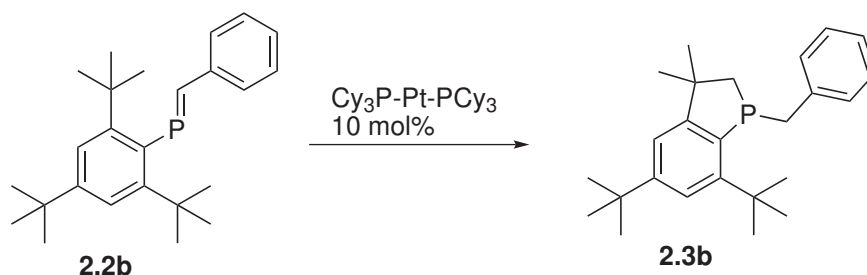


Schéma 5.1. Isomérisation des phosphaalcènes par les complexes de Pt(0) tel que décrit au 2

Le nombre de complexes de ligand phosphaalcène sur des métaux riches est d'ailleurs

relativement restreint et les applications en catalyse sont peu nombreuses et se résument essentiellement aux travaux de Yoshifuji sur des ligands bisphosphaalcènes tendus [257] (SCHÉMA 5.2).

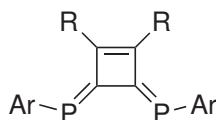


Schéma 5.2. Ligands utilisés par Yoshifuji pour former des complexes de Pd^{II} utilisés dans différents couplages croisés [257]

Le mécanisme de l'isomérisation a pu être déterminé grâce à une approche mixte théorie-expérience : les calculs permettent de déterminer un mécanisme crédible et rationalisent l'intermédiaire hydrure qui a été identifié lors d'expériences stœchiométriques. Le produit d'isomérisation (un benzophospholane) est une phosphine originale (2 substituants alkyles et un aromatique) où le phosphore est pris dans un cycle. Le phosphore est chiral. La réaction d'isomérisation est potentiellement applicable à d'autres systèmes. Les phosphaaalcènes à polarité inversée sont *a priori* de bon donneurs, puisqu'ils peuvent donner deux paires par atome de phosphore. La coordination en μ^2 est d'ailleurs bien documentée [70]. L'étude a permis de tester la coordination de ces espèces sur le rhodium, de mettre en évidence leur habilité à changer de mode de coordination de η^1 vers μ^2 lorsqu'on libère un site sur le métal et à revenir en η^1 lorsqu'on ajoute une phosphine sur le dimère. Ce changement de coordination s'accompagne d'un affaiblissement progressif de la liaison P=C lorsqu'on passe du ligand libre, au ligand coordonné en η^1 puis en μ^2 (SCHÉMA 5.3).

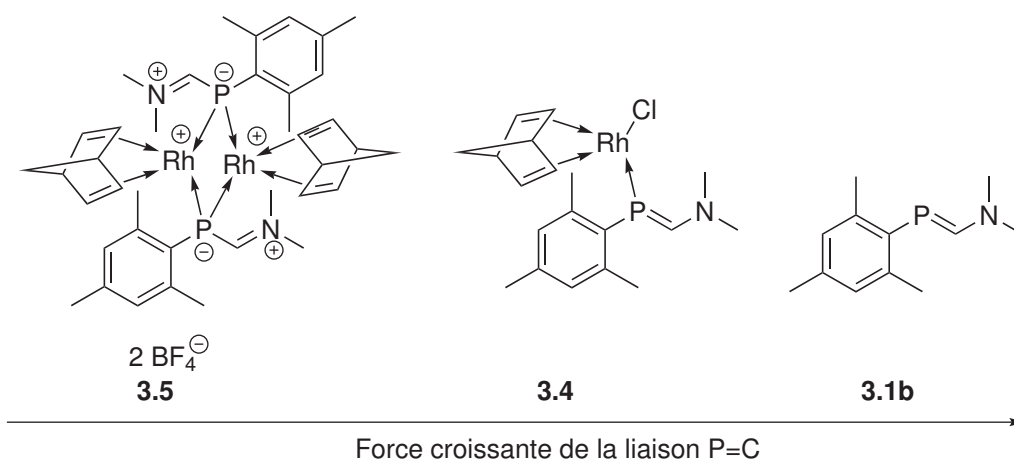


Schéma 5.3. Comparaison de la force la liaison P=C suivant la structure des complexes de phosphaaalcènes à polarité inversée (3)

Les phosphaaalcènes à polarité inversée sont connus en chimie organique pour se comporter comme donneur de phosphinidène [255], et plus rarement en dans la sphère de

coordination d'un métal [74]. Pour synthétiser des complexes de phosphinidène et de carbène à partir de ces espèces, une synthèse commode d'adduit phosphinidène-carbène d'Arguengo a été mise au point et les espèces obtenues ont été coordonnées sur l'or pour essayer d'obtenir un complexe de phosphinidène. Ils ont aussi été coordonnés sur le rhodium où on n'arrive pas ici à obtenir un dimère comme dans le cas du ligand précédent (SCHÉMA 5.4).

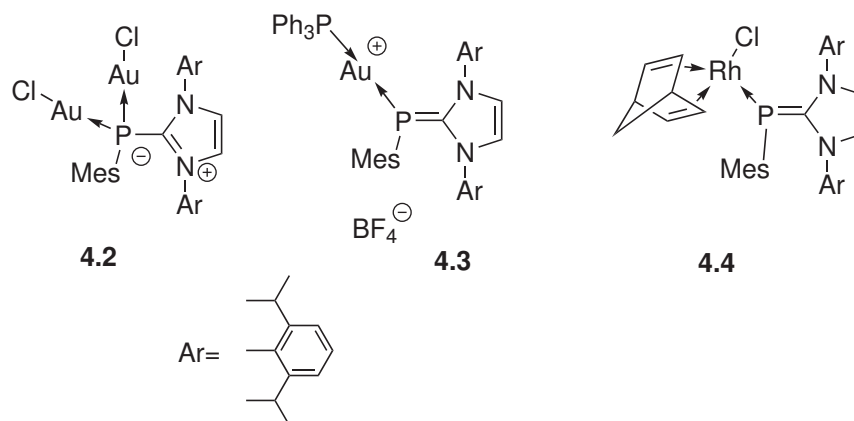


Schéma 5.4. Complexes synthétisés potentiels précurseurs de phosphinidènes : la voie d'activation reste à déterminer

Des ligands moins encombrés ont été synthétisés en changeant le fragment carbène d'Arduengo. Le passage d'un fragment avec des substituents aryles sur les azotes à un carbène avec des substituents alkyles plus petits permet à la fois de réduire l'encombrement stérique mais aussi de diminuer encore la force de la liaison $\text{P}=\text{C}$. On a aussi pu obtenir un dimère de rhodium avec comme ligand un adduit phosphinidène-carbène pontant en μ^2 (SCHÉMA 5.5).

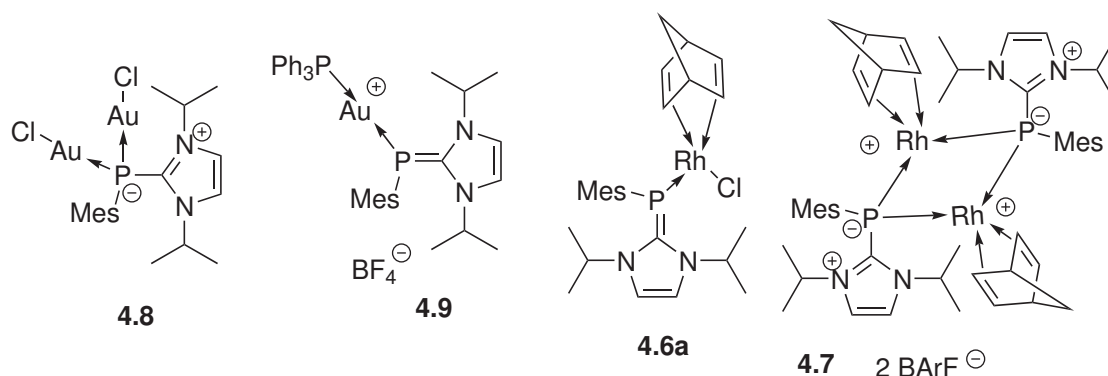


Schéma 5.5. Complexes synthétisés potentiels précurseurs de phosphinidènes avec des ligands peu encombrés : la voie d'activation reste à déterminer

5.2 Perspectives

Les propriétés électroniques particulières des phosphaalcènes à accepter des électrons pourraient être accentuées encore d'avantage par la présence d'un groupe électro-attracteur sur le phosphore. De ce point de vu, le groupe 2,4,6-tris(trifluorométhyl)phényle est particulièrement intéressant, car il combine à la fois un encombrement stérique comparable à celui du groupe super-mésityle, l'impossibilité de subir une cyclisation 1-6 par insertion dans une liaison C–H et une forte électro-attractivité. La présence sur un ligand d'un groupe donneur différent pour favoriser la coordination (comme une pyridine) serait probablement favorable. De ce point de vue, l'étude d'un ligand tel que celui ci-dessous serait à faire (SCHÉMA 5.6).

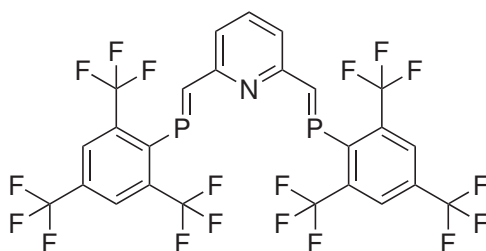


Schéma 5.6. Phosphaalcène fluoré ne pouvant subir une isomérisation par insertion du P dans une liaison du groupe en ortho de l'arène du phosphore

De plus, l'isomérisation des phosphaalcènes en utilisant $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ comme catalyseur peut permettre de synthétiser des phosphines originales (les benzophospholanes) puisqu'elles comportent deux substituants alkyles et un aryle, et sont chirales. Il serait donc intéressant de tester les limites de cette réaction sur des phosphaalcènes tels que $\text{Mes}^*-\text{P}=\text{CH}-\text{Py}$, $\text{Mes}^*-\text{P}=\text{CH}-\text{Py}-\text{CH}=\text{P}-\text{Mes}^*$, $\text{Mes}^*-\text{P}=\text{CH}-\text{thiophène}$ *etc.* qui permettrait la synthèse de ligands mixtes (SCHÉMA 5.7).

L'utilisation des adduits phosphinidène-carbène pour la formation de complexes de phosphinidène nécessite d'affaiblir au préalable la liaison $\text{P}=\text{C}$ au maximum en augmentant la donation depuis le carbène vers le phosphore et en minimisant le côté π -accepteur du fragment carbène ainsi que de minimiser l'encombrement stérique afin de permettre au métal d'accéder au site donneur. De ce point de vue, l'utilisation d'un petit carbène comme celui avec des substituants *i*Pr sur les azotes est idéale. Il est aussi nécessaire d'améliorer la directivité de la paire libre pour faciliter l'accroche de la paire libre sur un métal. De ce point de vue, il pourrait être intéressant de favoriser la délocalisation entre le phosphore et le groupe qu'il porte (afin d'augmenter le caractère sp^2 du phosphore) et/ou d'essayer d'augmenter l'encombrement du groupe sur le phosphore pour forcer l'hybridation en sp^2 en ouvrant l'angle $\text{C}=\text{P}-\text{C}$.

Les complexes qui ont été synthétisés (notamment les complexes d'or et le dimère de rhodium) sont une étape importante pour réussir l'insertion du métal dans la liaison $\text{P}=\text{C}$. En effet, ceux-ci comportent un adduit phosphinidène-carbène sur le métal et un site de coordination est potentiellement libérable (par abstraction du chlore sur les

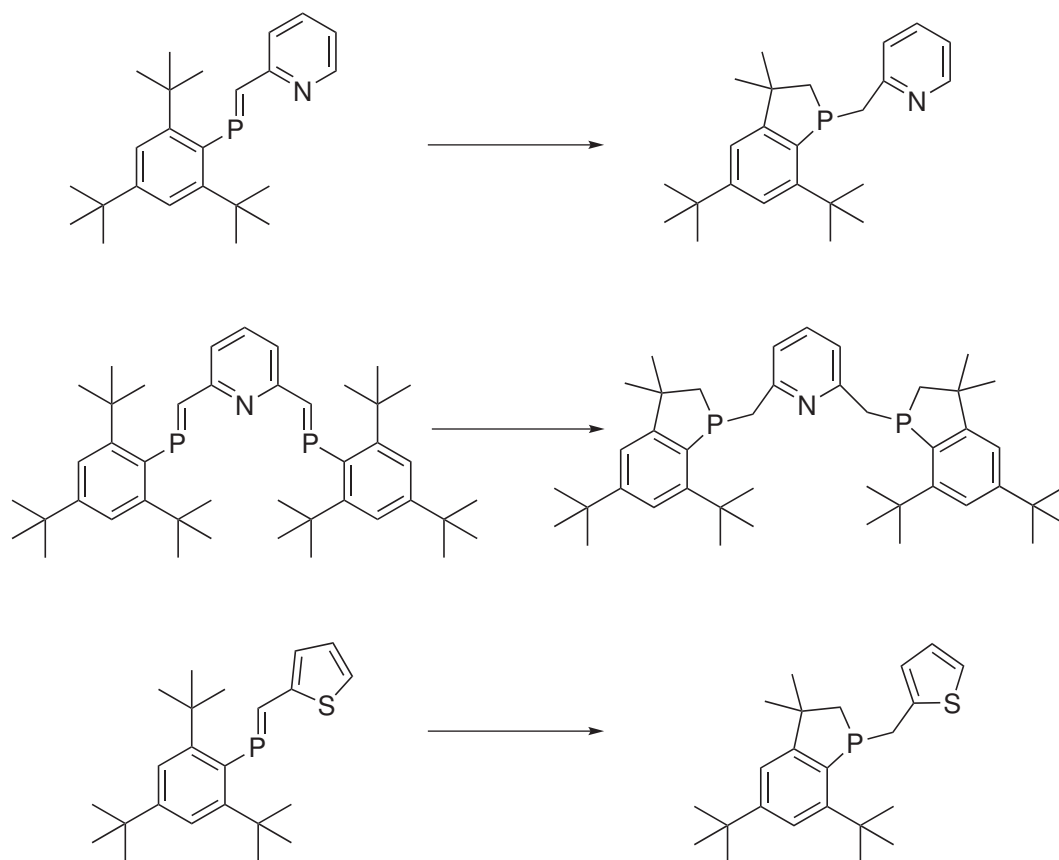


Schéma 5.7. Structures de ligands mixtes de phosphaalène et structures des éventuels produits d'isomérisation

complexes d'or et en cassant le dimère sur le complexe de rhodium). Cependant, la technique pour "activer" cette insertion reste encore à établir.

Annexe A

Récapitulatif des espèces numérotées

Contents

A.1	Chapitre 2	186
A.2	Chapitre 3	187
A.3	Chapitre 4	188

Sur les pages suivantes, sont détaillées les structures des espèces numérotées, chapitre par chapitre.

A.1 Chapitre 2

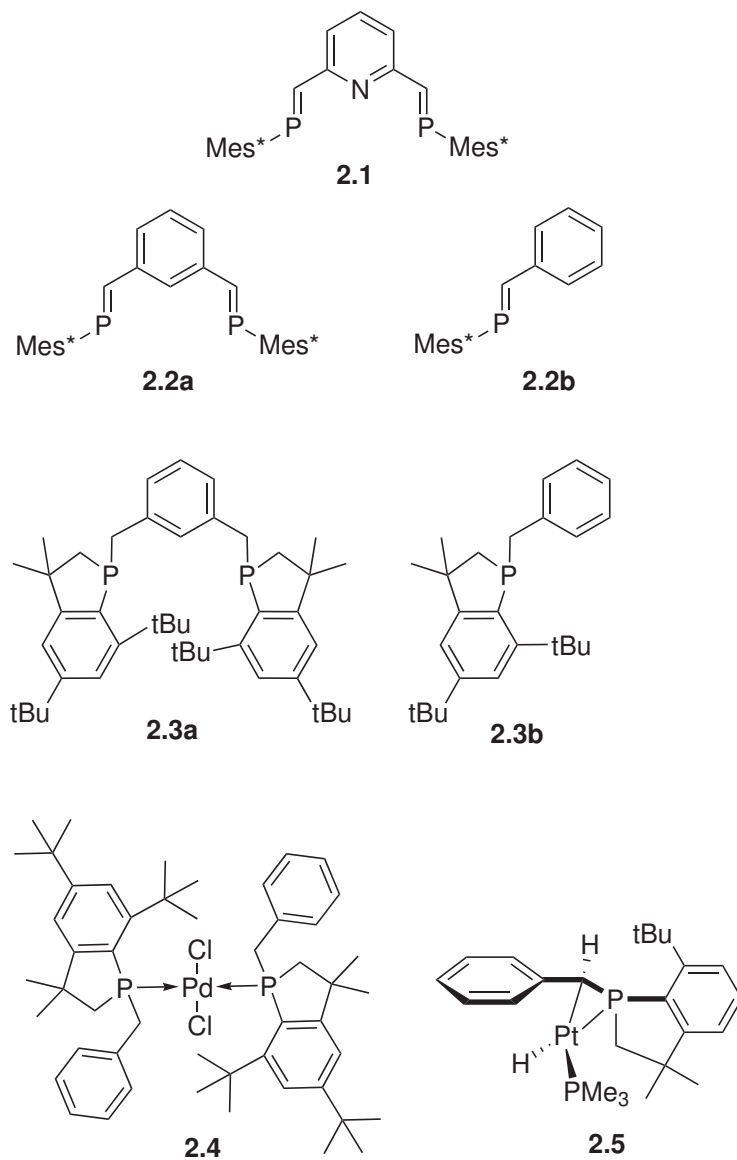


Schéma A.1. Récapitulatif des espèces numérotées du Chapitre 2

A.2 Chapitre 3

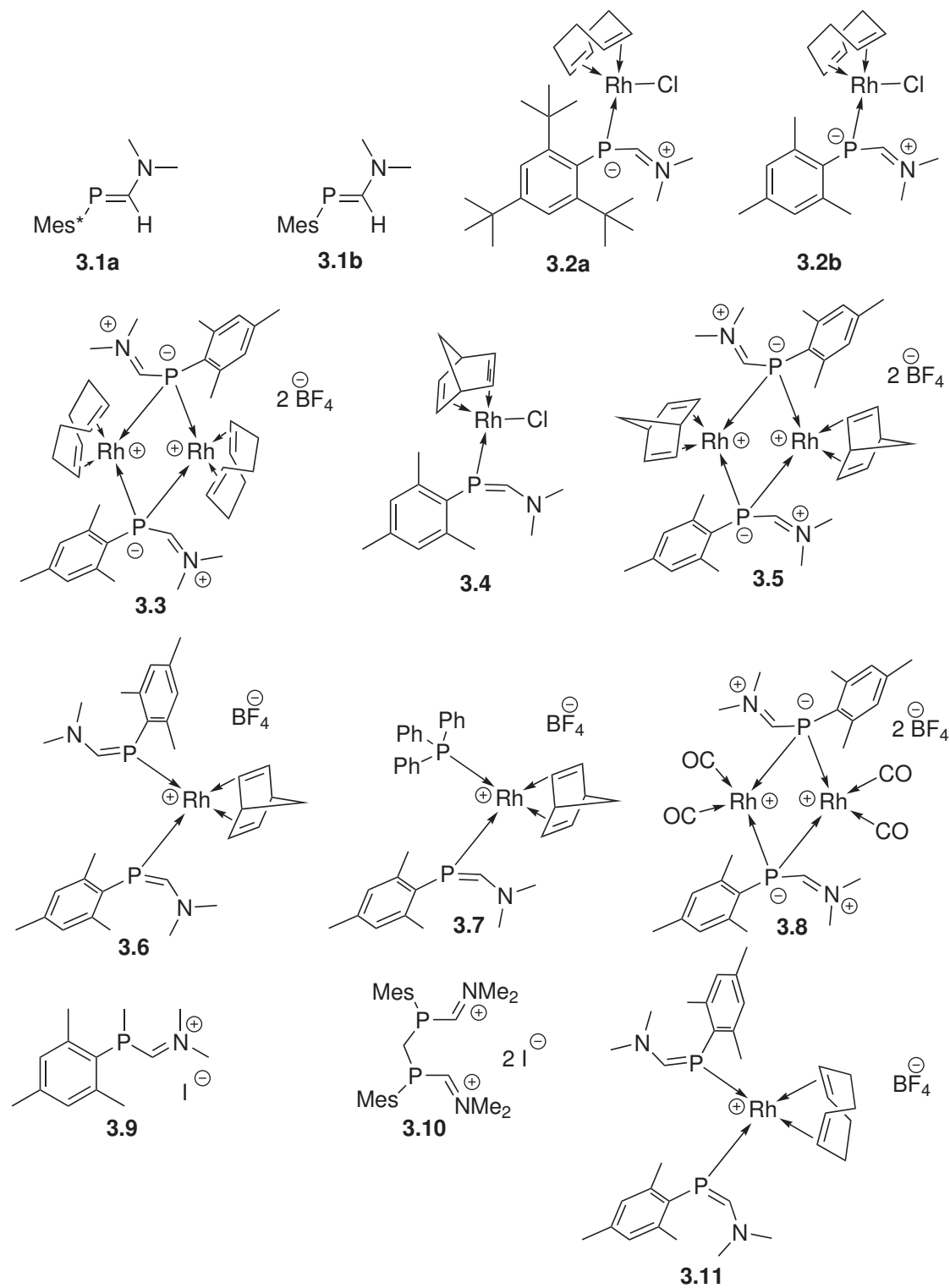


Schéma A.2. Récapitulatif des espèces numérotées du Chapitre 3

A.3 Chapitre 4

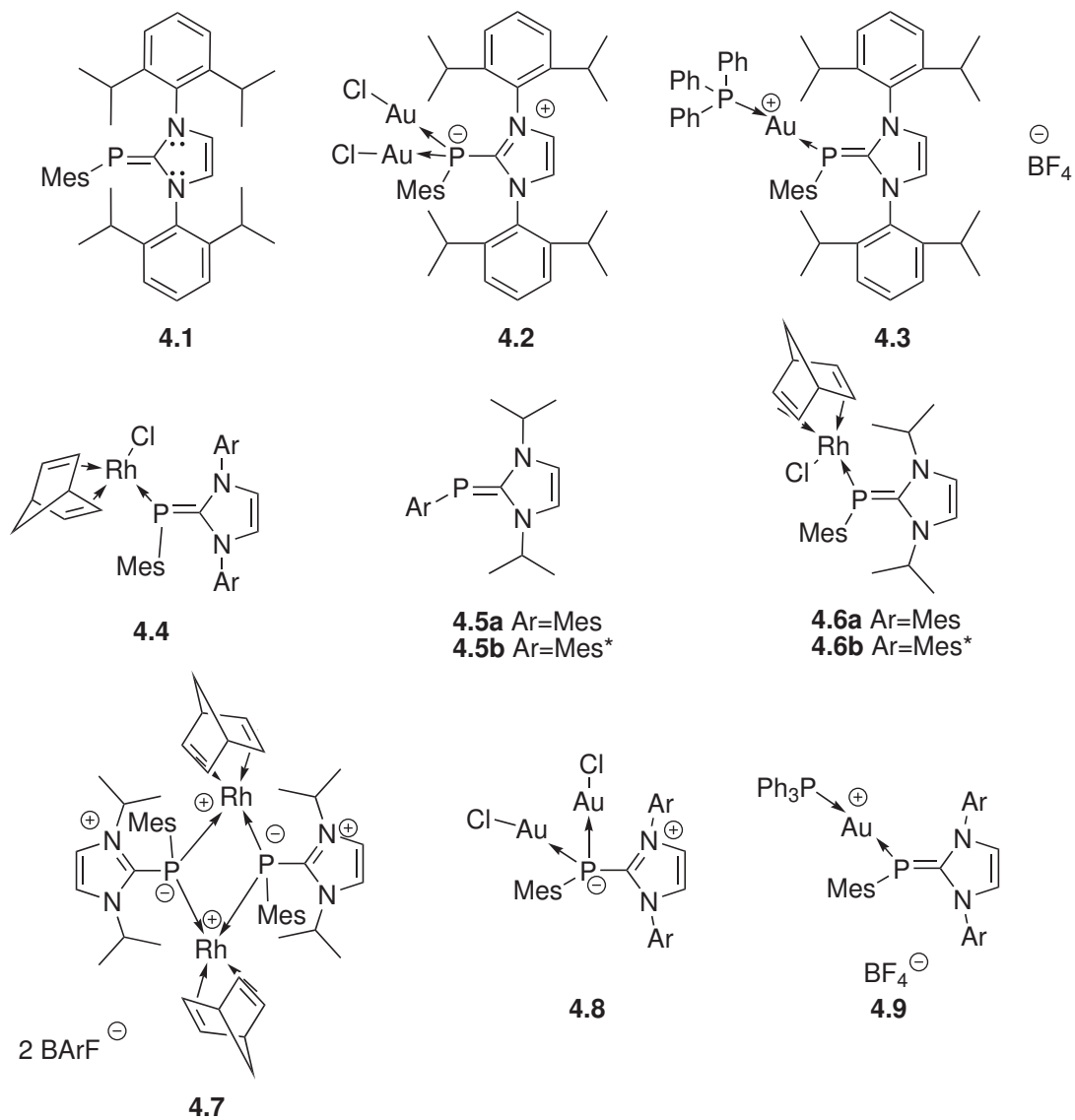


Schéma A.3. Récapitulatif des espèces numérotées du Chapitre 4

Annexe B

Partie expérimentale

Contents

B.1	Remarques générales	190
B.2	Chapitre 2	190
B.2.1	Synthèse du 1,3-Bis[2-(supermesityl)phosphanediylmethyl]benzène 2.2a	190
B.2.2	Synthèse du [2-(supermesityl)phosphanylmethyl]benzène 2.2b	191
B.2.3	Synthèse du dibenzophospholane 2.3a	192
B.2.4	Synthèse du benzophospholane 2.3b	193
B.2.5	Complexation du benzophospholane 2.3b sur [Pd(COD)Cl ₂] : formation de 2.4	194
B.3	Chapitre 3	195
B.3.1	Coordination de 3.2b sur [Rh(COD)Cl] ₂ : formation de 3.2b	195
B.3.2	Coordination de 3.1b sur [Rh(NBD)Cl] ₂ : formation de 3.4	195
B.3.3	Formation du dimère [Rh(COD)] ₂ (μ ² MesPC(H)N(CH ₃) ₂) ₂ (BF ₄) ₂ 3.3	196
B.3.4	Formation du dimère [Rh(NBD)] ₂ (μ ² MesPC(H)N(CH ₃) ₂) ₂ (BF ₄) ₂ 3.5	197
B.3.5	Formation du dimère [Rh(CO) ₂] ₂ (μ ² MesPC(H)N(CH ₃) ₂) ₂ (BF ₄) ₂ 3.8	197
B.3.6	Formation du monomère [Rh(NBD)](MesPC(H)N(CH ₃) ₂) ₂ (BF ₄) 3.6	198
B.3.7	Formation du monomère [Rh(COD)](MesPC(H)N(CH ₃) ₂) ₂ (BF ₄) 3.11	199
B.3.8	Formation de [MesP(Me)C(H)N(CH ₃) ₂ ⁺] ⁺ I ⁻ 3.9	199
B.3.9	Formation de CH ₂ ((Mes)C(H)N(CH ₃) ₂) ₂ ²⁺ · 2 · I ⁻ 3.10	200
B.4	Chapitre 4	200
B.4.1	Synthèse de l'adduit mesityl-2,4-diisopropylphenyle 4.1	201
B.4.2	Synthèse de l'adduit mesityl-isopropyle 4.5b	201
B.4.3	Synthèse de l'adduit supermesityl-isopropyle 4.5a	202
B.4.4	Synthèse de complexes d'or μ ² 4.2	203
B.4.5	Synthèse d'un complexe d'or L–Au–PPh ₃ 4.3	203
B.4.6	Synthèse de complexes de rhodium L–Rh–NBD 4.4	204
B.4.7	Synthèse de complexes de rhodium L–Rh–NBD 4.6b	204
B.4.8	Synthèse de complexes de rhodium L–Rh–NBD 4.6a	205

B.1 Remarques générales

Toutes les synthèses ont été faites sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon sec en utilisant soit les techniques de Schlenk, soit une boîte à gants. Les solvants ont été purifiés soit par distillation sous atmosphère inerte en présence d'un desséchant dans le bouilleur, soit par passage sur colonnes garnies (en utilisant un appareil MBraun SPS) voir ci-dessous le Tableau B.1. Dans les deux cas, les récipients permettent de prélever en l'absence d'oxygène.

Tableau B.1: Conditions de purification des solvants commerciaux

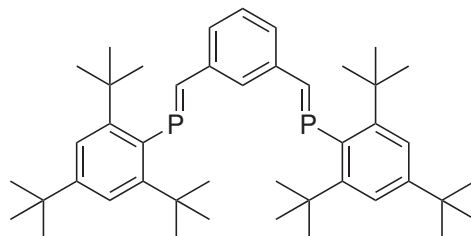
Solvant	Distillation	SPS
CH ₂ Cl ₂	P ₂ O ₅	Alumine
(Et ₂)O	Na + Ph ₂ C=O	Alumine
THF	Na + Ph ₂ C=O	Alumine
Toluène	Na	Alumine + Cu supporté
Ether de pétrole	Na + Ph ₂ C=O + Tetraglyme	Alumine + Cu supporté

Le spectromètre RMN utilisée est un appareil Bruker AC-300 SY fonctionnant à 300 MHz en ¹H, à 75,5 MHz en ¹³C et à 121,5 MHz en ³¹P. Le déplacement chimique du solvant est utilisé comme référence interne vis-à-vis de (CH₃)₄Si lors de l'acquisition des spectres ¹H et ¹³C. Lors de l'acquisition des spectres ³¹P, on utilise une référence externe de H₃PO₄ à 85 %. On utilise les abréviations suivantes : s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, m pour multiplet, b pour broad (large), dd pour doublet de doublet, p pour pseudo.

Les synthèses de MesPCl₂, Mes^{*}PCl₂, MesPH₂ et Mes^{*}PH₂ ont été décrite et notamment reprise dans une revue [258].

B.2 Chapitre 2

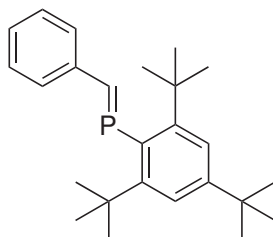
B.2.1 Synthèse du 1,3-Bis[2-(supermesityl)phosphanediylmethyl]benzène 2.2a



La synthèse de ce composé a déjà été décrite par le groupe de Michel Geoffroy, par la réaction de phospho-Peterson [43]. La synthèse via la réaction de phospho-Wittig a également été décrite par Deschamps [66]. Cependant une modification du protocole a été mise en place pour augmenter le rendement. Dans un Schlenk, on introduit 1,3 g de Mes^{*}PCl₂ (3,74 mmol) dans 15 mL de THF, ainsi que 735 mg de P(CH₃)₃ (soit

environ 2,5 équivalents, 9,66 mmol, 1 mL). On ajoute ensuite 1,3 g de poudre de zinc (19,9 mmol) à 0 °C et on agite pendant 3 h en laissant remonter à température ambiante. On contrôle la complète disparition de Mes^*PCl_2 par RMN ^{31}P (disparition du signal de la dichlorophosphine : s à $\delta=153$ ppm) puis on ajoute 240 mg (1,79 mmol, soit environ 0,47 équivalent) d'isophtalaldéhyde et on laisse agiter 2 h. On contrôle la disparition totale de l'ylure de Wittig par RMN ^{31}P (d à $\delta=133$ ppm et d à $\delta=6,1$ ppm, $^1J_{\text{P-P}}=570$ Hz). Lorsque la disparition de l'ylure est complète, le solvant est évaporé sous vide et le produit est extrait à l'éther de pétrole (3 fois 100 mL), en utilisant un sonicateur pour déliter le solide. Les trois phases organiques sont regroupées et filtrées sous atmosphère inerte. L'éther de pétrole est ensuite évaporé sous vide et le produit est redissout dans le minimum de dichlorométhane et on ajoute environ 3 fois ce volume de méthanol pour précipiter le produit. La suspension est ensuite placée pendant environ 5 h au réfrigérateur (4 °C) puis filtrée rapidement et le solide lavé au méthanol froid, puis séché sous vide. On obtient 770 mg de solide (1,17 mmol, soit 66 % de rendement par rapport à l'isophtalaldéhyde), uniquement de l'isomère EE (on obtient uniquement un s à $\delta=259$ ppm dans CH_2Cl_2 en RMN ^{31}P)[43].

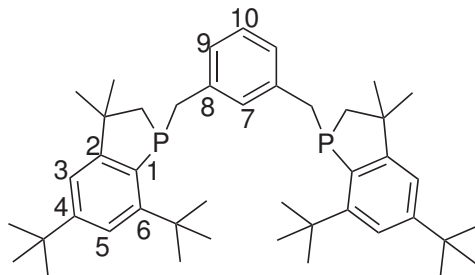
B.2.2 Synthèse du [2-(supermesityl)phosphanylmethyl]benzène **2.2b**



La synthèse de ce composé a déjà été reportée par le groupe de Protasiewicz [102]. Le protocole utilisé est similaire à celui utilisé pour le 1,3-Bis[2-(supermesityl) phosphane-diylmethyl] benzène. Dans un Schlenk, on introduit 1,3 g de Mes^*PCl_2 (3,74 mmol) dans 15 mL de THF, ainsi que 735 mg de $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (soit environ 2,5 équivalents, 9,66 mmol, 1 mL). On ajoute ensuite 1,3 g de poudre de zinc (19,9 mmol) à 0 °C et on agite pendant 3 h en laissant remonter à température ambiante. On contrôle la complète disparition de Mes^*PCl_2 par RMN ^{31}P (disparition du signal de la dichlorophosphine : s à $\delta=153$ ppm) puis on ajoute 416 μL de benzaldéhyde (435 mg, 4,1 mmol, soit environ 1,1 équivalent) et on laisse agiter 2 h. On contrôle la disparition totale de l'ylure de Wittig par RMN ^{31}P (d à $\delta=133$ ppm et d à $\delta=6,1$ ppm, $^1J_{\text{P-P}}=570$ Hz). Lorsque la disparition de l'ylure est complète, le solvant est évaporé sous vide et le produit est extrait à l'éther de pétrole (3 fois 100 mL), en utilisant un sonicateur pour déliter le solide. Les trois phases organiques sont regroupées et filtrées sous atmosphère inerte. L'éther de pétrole est ensuite évaporé sous vide et le produit est redissout dans le minimum de dichlorométhane et on ajoute environ 3 fois ce volume de méthanol pour précipiter le produit. La suspension est ensuite placée pendant environ 5 h au réfrigérateur (4 °C) puis filtrée rapidement et le solide lavé au méthanol froid, puis séché sous vide. On obtient 1,1 g de solide (3,0 mmol,

soit 80 % de rendement par rapport à la dichlorophosphine), uniquement de l'isomère E (on obtient uniquement un singulet à $\delta=260$ ppm dans CH_2Cl_2 en RMN ^{31}P).

B.2.3 Synthèse du dibenzophospholane **2.3a**



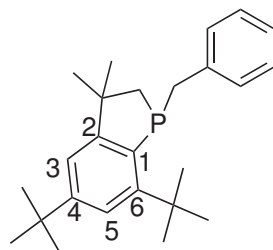
Dans une boîte à gants, 100 mg de 1,3-Bis[2-(supermesityl)phosphanedilylmethyl]benzène **2.2a** (0,15 mmol) sont dissous dans 30 mL d'éther de pétrole distillé et dégazé. On ajoute ensuite 20 mol% de $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (23 mg, 0,03 mmol) et la solution obtenue est agitée à 65 °C dans un bain d'huile pendant 15 h. La complète conversion du produit de départ est vérifiée par RMN ^{31}P , puis le solvant est évaporée sous vide. Le solide obtenu est ensuite dissous dans le minimum de CH_2Cl_2 (5 mL) et filtrer sur une charge de gel de silice sous atmosphère inerte dans un filtre Schlenk et élué avec 150 mL de CH_2Cl_2 sec supplémentaire. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82 % (82 mg, 0,13 mmol) sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

Isomère a : RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\delta=-7,5$ (s) ; RMN ^1H (C_6D_6) $\delta=7,54$ (m, 2H, HC5), 7,26 (s, 1H, HC7), 7,20 (s, 2H, HC3), 7,15 (s, 2H, HC9), 7,12 (s, 1H, HC10), 3,28 (dd, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=13,3$ Hz, $^2J_{\text{H-H}}=7,1$ Hz, C8- $\text{H}_2\text{C-P}$), 2,90 (dd, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=13,3$ Hz, $^2J_{\text{H-H}}=5,7$ Hz, C8- $\text{H}_2\text{C-P}$), 2,2-1,8 (m, 4H, C2-(H_3C) $_2\text{C-H}_2\text{C-P}$) 1,67 (s, 18H, (H_3C) $_3\text{C-C6}$), 1,48 (s, 6H, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$), 1,34 (s, 18H, (H_3C) $_3\text{C-C4}$), 1,20 (s, 6H, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$) ; RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta=157,6$ (d, $^2J_{\text{P-C}}=1,1$ Hz, C2), 151,3 (d, $^2J_{\text{P-C}}=14,4$ Hz, C6), 151,0 (s, C4), 138,4 (d, $^2J_{\text{P-C}}=8$ Hz, C8), 134,9 (d, $^1J_{\text{P-C}}=23$ Hz, C1), 129,6 (m, C7), 127,5 (s, C10), 125,8 (d, $^3J_{\text{P-C}}=6,3$ Hz, C9), 120,6 (d, $^3J_{\text{P-C}}=4,0$ Hz, C5), 117,6 (s, C3), 45,3 (d, $^2J_{\text{P-C}}=6,9$ Hz, (H_3C) $_2\text{C(C)C2}$), 36,6 (d, $^1J_{\text{P-C}}=12,1$ Hz, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$), 36,3, (d, $^3J_{\text{P-C}}=1,7$ Hz, C_{du tBu de C6}), 35,0 (d, $^3J_{\text{P-C}}=10,3$ Hz, C8- $\text{CH}_2\text{-P}$), 33,7 (s, C_{du tBu de C4}), 32,9 (vt, $^3J_{\text{P-C}}=4,0$ Hz, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$), 32,4 (s, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$), 31,4 (d, $^3J_{\text{P-C}}=9,8$ Hz, C_{Me du tBu de C6}), 30,3 (s, C_{Me du tBu de C4}).
Isomère b : RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\delta=-7,6$ (s) ; RMN ^1H (C_6D_6) $\delta=7,54$ (dd, 2H, $^4J_{\text{P-H}}=1,9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1,4$ Hz, HC5), 7,26 (s, 1H, HC7), 7,20 (s, 2H, HC3), 7,15 (s, 2H, HC9), 7,12 (s, 1H, HC10), 3,29 (dd, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=13,3$ Hz, $^2J_{\text{H-H}}=7,1$ Hz, C8- $\text{H}_2\text{C-P}$), 2,90 (dd, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=13,3$ Hz, $^2J_{\text{P-H}}=5,7$ Hz, C8- $\text{H}_2\text{C-P}$), 2,2-1,8 (m, 4H, C2-(H_3C) $_2\text{C-H}_2\text{C-P}$), 1,67 (s, 18H, H_{t-BusurC6}), 1,50 (s, 6H, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$), 1,33 (s, 18H, H_{t-BudeC4}), 1,21 (s, 6H, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$) ; RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta=157,5$ (d, $^2J_{\text{P-C}}=1,1$ Hz, C2), 151,3 (d, $^2J_{\text{P-C}}=14,4$ Hz, C6), 151,0 (s, C4), 138,4 (d, $^2J_{\text{P-C}}=8$ Hz, C8), 135,0 (d, $^1J_{\text{P-C}}=23$ Hz, C1), 129,6 (m, C7), 127,5 (s, C10), 125,8 (d, $^3J_{\text{P-C}}=6,3$ Hz, C9), 120,7 (d, $^3J_{\text{P-C}}=4,0$ Hz, C5), 117,7 (s, C3), 45,3 (d, $^2J_{\text{P-C}}=6,9$ Hz, C2-(H_3C) $_2\text{C-CH}_2\text{-P}$),

36,9 (d, $^1J_{P-C}=12,1$ Hz, C2-(H₃C)₂C-CH₂-P), 36,3, (d, $^3J_{P-C}=1,7$ Hz, C_{du tBu} de C6), 35,5 (d, $^3J_{P-C}=10,3$ Hz, C8-CH₂-P), 33,7 (s, C_{du tBu} de C4), 32,9 (vt, $^3J_{P-C}=4,0$ Hz, C2-(H₃C)₂C-CH₂-P), 32,5 (s, C2-(H₃C)₂C-CH₂-P), 31,4 (d, $^3J_{P-C}=9,8$ Hz, C_{Me} du tBu de C6), 30,3 (s, C_{Me} de tBu du C4).

La synthèse catalysée par [Ni(COD)₂] est effectuée d'une façon similaire. Dans une boîte à gants, 100 mg de 1,3-Bis[2-(supermesityl)phosphanediyilmethyl]benzène (0,15 mmol) sont dissous dans 30 mL d'éther de pétrole distillé et dégazé. On ajoute ensuite un équivalent de [Ni(COD)₂] (41 mg, 0,15 mmol) et la solution obtenue est agitée à 65 °C dans un bain d'huile pendant 24 h. La complète conversion du produit de départ est vérifiée par RMN ^{31}P , puis le solvant est évaporée sous vide. Le solide obtenu est ensuite dissous dans le minimum de CH₂Cl₂ (5 mL) et filtrer sur une charge de gel de silice sous atmosphère inerte dans un filtre Schlenk et élué avec 150 mL de CH₂Cl₂ sec supplémentaire. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu sous forme d'un solide coloré avec un rendement faible (environ 20 %).

B.2.4 Synthèse du benzophospholane **2.3b**

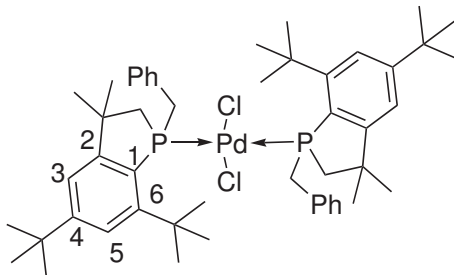


Dans une boîte à gants, 100 mg de [2-(supermesityl)phosphanylmethyl]benzène **2.2b** (0,27 mmol) sont dissous dans 30 mL d'éther de pétrole distillé et dégazé. On ajoute ensuite 20 mol% de [Pt(PCy₃)₂] (41 mg, 0,05 mmol) et la solution obtenue est agitée à 65 °C dans un bain d'huile pendant 15 h. La complète conversion du produit de départ est vérifiée par RMN ^{31}P , puis le solvant est évaporée sous vide. Le solide obtenu est ensuite dissous dans le minimum de CH₂Cl₂ (5 mL) et filtrer sur une charge de gel de silice sous atmosphère inerte dans un filtre Schlenk et élué avec 150 mL de CH₂Cl₂ sec supplémentaire. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 80 % (80 mg, 0,22 mmol).

RMN ^{31}P (C₆D₆) $\delta=-7,7$ (s); RMN 1H (CD₂Cl₂) $\delta=7,57$ (dd, 1H, $^4J_{P-H}=5,4$ Hz, $^4J_{H-H}=1,8$ Hz, HC5), 7,30-7,24 (m, 5H, $H_{aromatique}$), 7,14 (t, 1H, $^3J_{H-H}=1,8$ Hz, H_p du phenyle), 3,83 (dd, 1H, $^2J_{P-H}=15,9$ Hz, $^2J_{H-H}=14,4$ Hz, P-CH₂-C(CH₃)₂), 3,56 (dd, 1H, $^2J_{P-H}=10,2$ Hz, $^2J_{H-H}=14,4$ Hz, P-CH₂-C(CH₃)₂), 2,48 (dd, 1H, $^2J_{P-H}=6,9$ Hz, $^2J_{H-H}=15,0$ Hz, $H_{benzylique}$), 2,12 (ddd, 1H, $^2J_{P-H}=15,3$ Hz, $^2J_{H-H}=15,3$ Hz, $^4J_{H-H}=1,2$ Hz, $H_{benzylique}$), 1,77 (s, 9H, (H₃C)₃C-C₆), 1,43 (s, 3H, (H₃C)₂C-CH₂-P), 1,36 (s, 9H, (H₃C)₃C-C4), 1,20 (s, 3H, (H₃C)₂C-CH₂-P); RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C₆D₆) $\delta=158,9$ (s, C2), 152,7 (d, $^2J_{P-C}=13,8$ Hz, C6), 152,4 (s, C4), 139,6 (d, $^2J_{P-C}=8,0$ Hz, C_{ipso} du phenyle), 136,2 (d, $^2J_{P-C}=24,1$ Hz, C1) 129,7 (d, $^3J_{P-C}=7,5$ Hz, C_o du phenyle), 128,7 (s, C_m du phenyle), 126,0 (d, $^5J_{P-C}=2,3$ Hz, C_p du phenyle), 122,0 (d, $^3J_{P-C}=4,2$ Hz, C5), 119,0 (s, C3), 46,7 (d, $^2J_{P-C}=6,9$ Hz, (H₃C)₂C(C)-C2), 38,1 (d, $^1J_{P-C}=24,1$ Hz, C_{benzylique}), 37,7 (d, $^3J_{P-C}=1,7$ Hz,

$C_{\text{du tBu sur } C_6}$), 36,4 (d, $^1J_{P-C}=9,8$ Hz, $(H_3C)_2C(C_2)CH_2P$), 35,1 (s, $C_{\text{dut-Bu sur } C_4}$), 34,2 (d, $^3J_{P-C}=4,0$ Hz, $(H_3C)_2C(H_2C)C_2$), 33,8 (s, $(H_3C)_2C(H_2C)C_2$), 32,7 (d, $^4J_{P-C}=8,6$ Hz, $C_{\text{Me du tBu sur } C_6}$), 31,6 (s, $C_{\text{Me du tBu sur } C_4}$). HRMS $C_{25}H_{35}P$ Calculée 366,2476 g/mol, Mesuré 366,2488 g/mol.

B.2.5 Complexation du benzophospholane **2.3b** sur $[Pd(COD)Cl_2]$: formation de **2.4**



On introduit 75,5 mg de benzophospholane **2.3b** (0,21 mmol) dans 50 mL de toluène distillé et dégazé dans un Schlenk. Ensuite, $[Pd(COD)Cl_2]$ (29,4 mg, 0,10 mmol) est ajouté et la solution limpide qui est obtenue est agitée à 110 °C dans un bain d'huile pendant 15 h. Après avoir vérifié en RMN ^{31}P la complète disparition du benzophospholane libre (s à $\delta=-7,7$ ppm), le solvant est évaporé sous vide et le produit extrait du solide obtenu par 2 fois 50 mL d'éther de pétrole. La phase liquide obtenue est filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune vif avec un rendement de 92 % (86,3 mg).

Diastéréoisomère *meso* : RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=29,5$ (s) ; RMN 1H $\delta=7,57$ (m, 2H, $HC5$), 7,05 (m, 6H, H_o et p du phenyle), 6,86 (d, $^4J_{P-H}=1,4$ Hz, 2H, $HC3$), 6,66 (s, 4H, $H_{mduphenyle}$), 3,81 (m, 2H, $H_{benzylique}$), 3,30 (dt, $^2J_{H-H}=15,4$ Hz, $^2J_{P-H}=4,7$ Hz, 2H, $H_{benzylique}$), 2,68 (d, $^2J_{H-H}=14,9$ Hz, 2H, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 1,83-1,78 (m, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 1,77 (s, 18H, $H_{du t-Bu de C_6}$), 1,28 (s, 18H, $H_{du t-Bu de C_4}$), 1,18 (s, 3H, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 0,50 (s, 3H, $C_2-(H_3C)_2CH_2-P$) ; RMN $^{13}C\{^1H\}$ $\delta=158,5$ (s, C_2), 154,0 (s, C_4), 151,8 (m, C_6), 134,5 (m, C_{ipso} du phenyle), 129,6 (s, C_o du phenyle), 127,3 (s, C_m du phenyle), 125,7 (s, C_p of phenyle), 123,6 (m, C_5), 123,4 (m, C_1), 118,2 (d, $^3J_{P-C}=4,6$ Hz, C_3), 43,83 (s, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 37,0 (s, $C_{du t-Bu de C_6}$), 34,5 (m, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 34,2 (s, $C_{du t-Bu de C_4}$), 34,1 (m, $C_{benzylique}$), 33,1 (s, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 32,8 (s, $C_{Me du t-Bu de C_6}$), 32,2 (s, $C_{Me du t-Bu de C_4}$) 30,0 (s, $C_2-(H_3C)_2-CH_2-P$).

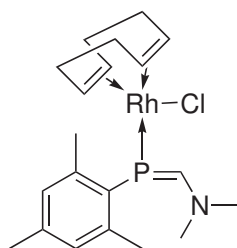
Diastéréoisomère *rac* : RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=30,0$ (s) ; 1H $\delta=7,57$ (m, 2H, $HC5$), 7,05 (m, 6H, H_o et p du phenyle), 6,83 (d, $^4J_{P-H}=1,4$ Hz, 2H, $HC3$), 6,64 (s, 4H, H_m du phenyle), 3,86 (m, 2H, $H_{benzylique}$), 3,40 (dt, $^2J_{H-H}=15,4$ Hz, $^2J_{P-H}=4,7$ Hz, 2H, $H_{benzylique}$), 2,56 (d, $^2J_{H-H}=14,9$ Hz, 2H, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 1,83-1,78 (m, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 1,79 (s, 18H, $(H_3C)C-C_6$), 1,25 (s, 18H, $(H_3C)C-C_4$), 1,14 (s, 3H, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 0,42 (s, 3H, $C_2-(H_3C)_2CH_2-P$) ; RMN $^{13}C\{^1H\}$ $\delta=158,7$ (s, C_2), 154,0 (s, C_4), 151,8 (m, C_6), 134,5 (m, C_{ipso} du phenyle), 129,6 (s, C_o du phenyle), 127,3 (s, C_m du phenyle), 125,7 (s, C_p du phenyle), 123,6 (m, C_5), 123,4 (m, C_1), 118,2 (d, $^3J_{P-C}=4,6$ Hz, C_3), 43,78 (s, $C_2-(H_3C)_2C-CH_2-P$), 37,1 (s, $C_{du t-Bu de C_6}$), 34,6 (m, C_2-

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$ 34,2 (s, $\text{C}_{\text{du t-Bu de C4}}$), 33,9 (m, $\text{C}_{\text{benzylique}}$), 33,0 (s, $\text{C2}-(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$), 32,7 (s, $\text{C}_{\text{Me du t-Bu de C6}}$), 32,2 (s, $\text{C}_{\text{Me du t-Bu de C4}}$) 29,7 (s, $\text{C2}-(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}_2-\text{P}$).

B.3 Chapitre 3

Les synthèses de $\text{Mes}-\text{C}=\text{P}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**3.1b**) [170] et de $\text{Mes}^*-\text{C}=\text{P}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**3.1a**) [169, 182] ont été décrites dans la littérature et ce sont ces mêmes réactions qui ont été utilisées ici.

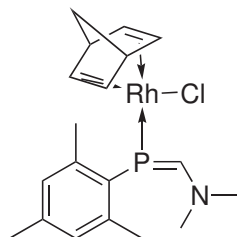
B.3.1 Coordination de **3.2b** sur $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$: formation de **3.2b**



Dans une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (60 mg, 0,12 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute 55 mg (0,27 mmol) de $\text{Mes}-\text{P}=\text{C}(\text{H})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **3.1b**. La solution change de couleur immédiatement. Le solvant est évacué sous vide et l'excès de ligand est lavé à l'aide de 5 mL d'éther de pétrole. La phase liquide est évacuée et le solide séché sous vide. On obtient 106 mg (96 %) d'un sous forme d'un solide jaune **3.2b**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 20 °C) $\delta=24,2$ (d, $^1J_{\text{P-Rh}}=149$ Hz); ^1H (CD_2Cl_2 , -20 °C) $\delta=8,51$ (d, 1H, $^2J_{\text{P-H}}=22,7$ Hz, $\text{PC}(\text{H})\text{N}$), 6,91 (s, 2H, $\text{HC}_{\text{méta}}$), 4,88 (bs, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$ du COD trans au P), 3,15 (d, 3H, $^4J_{\text{P-H}}=5,7$ Hz, H_3CN), 3,02 (bs, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$ du COD trans au Cl), 2,52 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 2,39 (d, 3H, $^4J_{\text{P-H}}=4,5$ Hz, H_3CN), 2,33 (m, 4H, CH_2 du COD), 2,25 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$), 1,80 (m, 4H, CH_2 du COD); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , -20 °C) $\delta=174,5$ (d, $^1J_{\text{P-C}}=15,8$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 143,9 (d, $^1J_{\text{P-C}}=6,8$ Hz, C_{ipso}), 140,3 (s, C_{ortho}), 128,7 (s, C_{meta}), 127,0 (s, C_{para}), 94,6 (dd, $^1J_{\text{Rh-C}}=14,1$ Hz, $^2J_{\text{P-C}}=9,6$ Hz, $\text{C}=\text{C}$ du COD trans au P), 73,4 (d, $^1J_{\text{Rh-C}}=13,4$ Hz, $\text{C}=\text{C}$ du COD trans au Cl), 50,1 (s, CH_2 du COD), 40,7 (s, CH_2 du COD), 33,1 (d, $^3J_{\text{P-C}}=3,4$ Hz, H_3CN), 30,1 (s, H_3CN), 24,6 (d, $^3J_{\text{P-C}}=8,9$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 21,9 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$).

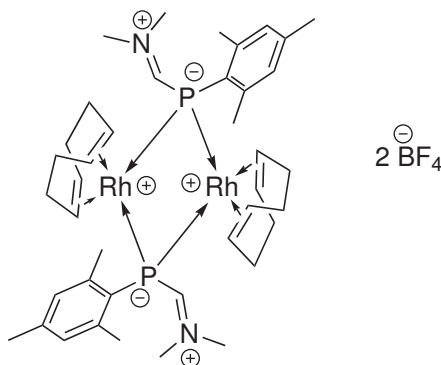
B.3.2 Coordination de **3.1b** sur $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$: formation de **3.4**



Dans une solution de $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ (55,5 mg, 0,12 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute 55 mg (0,27 mmol) de $\text{Mes}-\text{P}=\text{C}(\text{H})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **3.1b**. La solution change de couleur immédiatement. Le solvant est évacué sous vide et l'excès de ligand est lavé à l'aide de 5 mL d'éther de pétrole. La phase liquide est évacuée et le solide séché sous vide. On obtient 104 mg (98 %) d'un sous forme d'un solide orange **3.4**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 20 °C) $\delta=31,8$ (d, $^1J_{\text{P-Rh}}=161$ Hz); ^1H (CD_2Cl_2 , -20 °C) $\delta=8,20$ (d, 1H, $^2J_{\text{P-H}}=25,2$ Hz, $\text{PC}(\text{H})\text{N}$), 6,89 (s, 2H, $\text{HC}_{\text{méta}}$), 4,53 (bs, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$ du NBD trans au P), 3,68 (bs, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$ du NBD trans au Cl), 3,12 (d, 3H, $^4J_{\text{P-H}}=4,8$ Hz, H_3CN), 2,84 (bs, 2H, CH du NBD), 2,52 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 2,40 (d, 3H, $^4J_{\text{P-H}}=3,3$ Hz, H_3CN), 2,25 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$), 1,22 (m, 2H, CH_2 du NBD); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , -20 °C) $\delta=172,6$ (d, $^1J_{\text{P-C}}=19,1$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 143,5 (d, $^1J_{\text{P-C}}=6,7$ Hz, C_{ipso}), 140,1 (s, C_{ortho}), 128,4 (s, C_{meta}), 126,4 (s, C_{para}), 70,6 (m, $\text{C}=\text{C}$ du NBD trans au P), 63,0 (s, CH_2 du NBD), 54,2 (s, $\text{C}=\text{C}$ du NBD trans au Cl), 50,9 (d, $^3J_{\text{P-C}}=4,5$ Hz, H_3CN), 49,7 (s, H_3CN), 40,5 (s, CH du NBD), 24,9 (d, $^3J_{\text{P-C}}=10,0$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 21,8 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$).

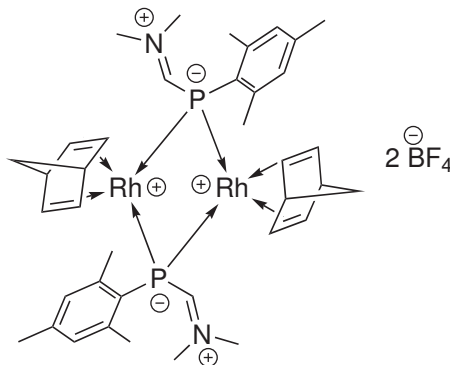
B.3.3 Formation du dimère $[\text{Rh}(\text{COD})]_2(\mu^2\text{MesPC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{BF}_4)_2$ **3.3**



Dans une solution du complexe $[(\text{MesPCHN}(\text{CH}_3)_2)\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$ **3.2b** (108,9 mg, 0,24 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute 1 équivalent de AgBF_4 (47,1 mmol, 0,24 mmol). La solution est agitée pendant 2 h à l'abri de la lumière. La solution marron est filtrée sur Célite pour séparer le chlorure d'argent puis le solvant est évaporé sous vide. Le solide obtenu est ensuite lavé avec 10 mL de THF puis séché. On obtient ainsi 42,6 mg (35 %) d'un solide lie-de-vin **3.3**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta=-42,2$ (t, $^1J_{\text{P-Rh}}=89,9$ Hz); ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta=8,96$ (m, 2H, $\text{P}-\text{C}(\text{H})=\text{N}$), 6,61 (s, 4H, $\text{HC}_{\text{méta}}$), 5,37 (bs, 8H, CH du COD), 3,77 (s, 6H, H_3CN), 2,79 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 2,73 (s, 6H, H_3CN), 2,56 (bs, 16H, CH_2 du COD), 2,17 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta=190,3$ (d, $^1J_{\text{P-C}}=23,4$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 145,0 (t, $^2J_{\text{P-C}}=4,8$ Hz, C_{ortho}), 142,0 (s, C_{para}), 129,9 (t, $^3J_{\text{P-C}}=3,8$ Hz, C_{meta}), 126,0 (bs, C_{ipso}), 91,1 (bd, $^1J_{\text{Rh-C}}=200,7$ Hz, CH du COD), 54,9 (s, H_3CN), 43,2 (s, H_3CN), 32,1 (s, H_2C du COD), 29,0 (t, $^3J_{\text{P-C}}=5,1$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 21,3 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$).

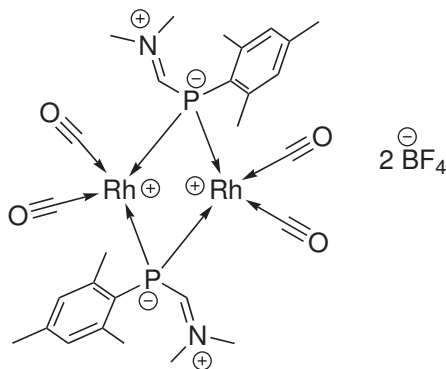
B.3.4 Formation du dimère $[\text{Rh}(\text{NBD})]_2(\mu^2\text{MesPC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{BF}_4)_2$ **3.5**



Dans une solution du complexe $[(\text{MesPCHN}(\text{CH}_3)_2)\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]$ **3.4** (105,1 mg, 0,24 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute 1 équivalent de AgBF_4 (47,1 mmol, 0,24 mmol). La solution est agitée pendant 2 h à l'abris de la lumière. La solution bleu-foncé est filtrée sur Célite pour séparer le chlorure d'argent puis le solvant est évaporé sous vide. Le solide obtenu est ensuite lavé avec 10 mL de THF puis séché. On obtient ainsi 61,3 mg (52 %) d'un solide bleu-vert-foncé **3.5**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = -36,1$ (t, $^1J_{\text{P-Rh}} = 97,2$ Hz); ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,97$ (m, 2H, $\text{P-C}(\text{H})=\text{N}$), 6,42 (s, 4H, $\text{HC}_{\text{méta}}$), 5,06 (d, 8H, $^2J_{\text{H-Rh}} = 1,2$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}$ du NBD), 4,12 (s, 4H, $\text{HC}-\text{CH}_2$ du NBD), 3,45 (s, 6H, H_3CN), 2,47 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 2,39 (s, 6H, H_3CN), 2,02 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$), 1,63 (s, 4H, H_2C du NBD); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 187,8$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 18,6$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 142,4 (bs, C_{ortho}), 140,6 (s, C_{para}), 128,0 (s, C_{meta}), 124,1 (t, $^1J_{\text{P-C}} = 12,5$ Hz, C_{ipso}), 69,0 (bs, $\text{CH}=\text{C}$ du NBD), 65,9 (s, H_2C du NBD), 52,8 (s, H_3CN), 52,6 (s, H_2C du NBD), 41,0 (s, H_3CN), 26,5 (t, $^3J_{\text{P-C}} = 5,4$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 20,1 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$).

B.3.5 Formation du dimère $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2(\mu^2\text{MesPC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{BF}_4)_2$ **3.8**

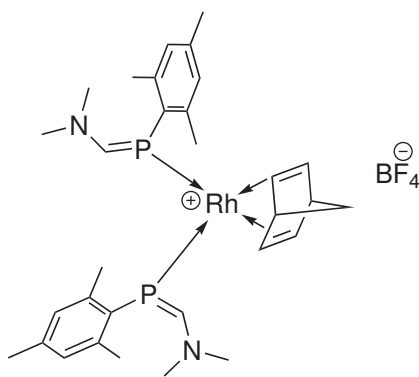


Une suspension du complexe $[\text{Rh}(\text{NBD})]_2(\mu^2\text{MesPC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{BF}_4)_2$ **3.5** (61,3 mg, 0,12 mmol) dans 5 mL de diéthyléther est placée dans un tube de Schlenk et du monoxyde de carbone est bullé au travers de la solution sous agitation vigoureuse pendant

1 h sous une sorbonne. Durant cette opération, le solide bleu-vert change de couleur pour devenir rouge foncé. La suspension est lavée avec 30 mL d'éther de pétrole et le solide est séché sous vide. Le rendement, estimé par RMN ^{31}P , est supérieur à 90 % **3.8**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta=-91,0$ (t, $^1J_{\text{P-Rh}}=77,8$ Hz); ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta=9,79$ (d, 2H, $^1J_{\text{P-Rh}}=9,1$ Hz, P-C(H)=N), 6,75 (s, 4H, $\text{HC}_{\text{méta}}$), 4,07 (s, 6H, H_3CN), 4,2 (s, 6H, H_3CN), 2,69 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{ortho}}$), 2,20 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{para}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta=211,0$ (s, CO), 198,7 (d, $^1J_{\text{P-C}}=58,2$ Hz, P=C), 146,0 (s, C_{ortho}), 144,0 (s, C_{para}), 131,5 (bs, C_{meta}), 121,6 (m, C_{ipso}), 55,4 (m, H_3CN), 47,2 (s, H_3CN), 30,4 (m, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{ortho}}$), 29,7 (s, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{para}}$).

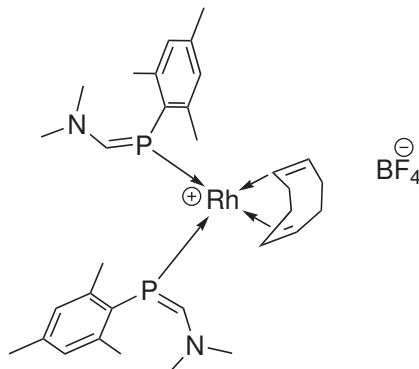
B.3.6 Formation du monomère $[\text{Rh}(\text{NBD})](\text{MesPC(H)N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{BF}_4)$ **3.6**



A une suspension du complexe $[(\text{MesPCHN}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Rh}_2(\text{NBD})_2(\text{BF}_4)_2]$ **3.5** (42,6 mg, 0,042 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute un excès de $\text{MesP=CN}(\text{CH}_3)_2$ (55 mg, 0,27 mmol) sous agitation. Un changement immédiat de couleur est observé. Le solvant est évaporé sous vide et le solide résiduel est lavé avec 10 mL de diéthyléther et le solide obtenu est séché sous vide. Le rendement, estimé par RMN ^{31}P , est supérieur à 90 % **3.6**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=32,0$ (bs); ^1H (CD_2Cl_2 , -40°C) $\delta=7,94$ (bs, 2H, P-C(H)=N), 6,90 (s, 4H, $\text{HC}_{\text{méta}}$), 3,92 (bs, 4H, HC=CH du NBD), 3,73 (bs, 2H, HC-CH_2 du NBD), 2,85 (m, 6H, H_3CN), 2,51 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{ortho}}$), 2,32 (m, 6H, H_3CN), 2,26 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{para}}$), 1,47 (bs, 2H, H_2C du NBD); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , -40°C) $\delta=169,7$ (d, $^1J_{\text{P-C}}=58,0$ Hz, P=C), 143,6 (s, C_{ortho}), 141,1 (s, C_{para}), 128,9 (s, C_{meta}), 127,8 (m, C_{ipso}), 66,0 (s, CH_2 du NBD), 64,7 (m, HC=C du NBD), 51,5 (s, $\text{H}_2\text{C-C}$ du NBD), 48,6 (s, H_3CN), 38,9 (s, H_3CN), 24,5 (m, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{ortho}}$), 21,2 (s, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{para}}$).

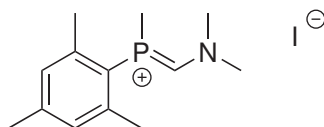
B.3.7 Formation du monomère $[\text{Rh}(\text{COD})](\text{MesPC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{BF}_4)$ **3.11**



A une suspension du complexe $[(\text{MesPCHN}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\text{BF}_4)_2]$ **3.3** (61,3 mg, 0,061 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute un excès de $\text{MesP}=\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ (55 mg, 0,27 mmol) sous agitation. Un changement immédiat de couleur est observé. Le solvant est évaporé sous vide et le solide résiduel est lavé avec 10 mL de diéther et le solide obtenu est séché sous vide. Le rendement, estimé par RMN ^{31}P , est supérieur à 90 %.

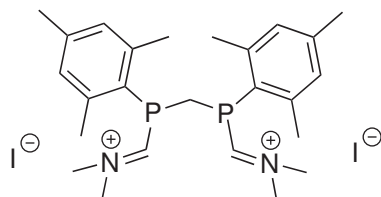
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , -50°C) $\delta=37,6$ (d, $^1J_{\text{P-Rh}}=148,1$ Hz); ^1H (CD_2Cl_2 , -50°C) $\delta=7,66$ (m, 2H, $\text{P}-\text{C}(\text{H})=\text{N}$), 6,95 (s, 4H, $\text{HC}_{\text{méta}}$), 3,89 (bs, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ du COD), 3,23 (s, 6H, H_3CN), 2,48 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 2,42 (s, 6H, H_3CN), 2,26 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$), 2,23 (m, 4H, H_2C du COD), 1,96 (m, 4H, H_2C du COD); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , -50°C) $\delta=178,6$ (bs, $\text{P}=\text{C}$), 145,9 (s, C_{ortho}), 143,5 (s, C_{para}), 131,5 (bs, $\text{C}_{\text{méta}}$), 129,7 (m, C_{ipso}), 92,3 (bs, $\text{HC}=\text{C}$ du COD), 52,6 (s, H_3CN), 44,1 (s, H_3CN), 33,9 (s, H_2C du COD), 26,8 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 24,0 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$).

B.3.8 Formation de $[\text{MesP}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+\text{I}^-$ **3.9**



A une solution de 250 mg de $\text{MesP}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ **3.1b** (1,2 mmol) dans 10 mL de THF, on ajoute à température ambiante 1,25 mL de iodométhane (20 mmol). On agite 18 h à température ambiante. Le solvant et l'excès d'iodométhane sont évacués sous vide et le solide obtenu est lavé avec 10 mL d'éther de pétrole. On obtient 400 mg (1,1 mmol, 95 % de rendement) d'un solide jaune pâle **3.9**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=-33,3$ (s); ^1H (CD_2Cl_2) $\delta=7,02$ (d, 2H, $^4J_{\text{H-P}}=2,7$ Hz, $\text{CH}_{\text{méta}}$), 3,91 (d, 3H, $^2J_{\text{H-P}}=7,8$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$), 3,00 (d, 3H, $^4J_{\text{H-P}}=4,8$ Hz, H_3CN), 2,50 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 2,28 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$), 2,01 (d, 3H, $^4J_{\text{H-P}}=1,8$ Hz, H_3CN).

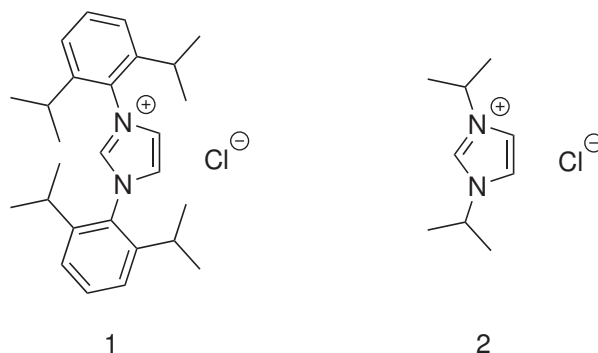
B.3.9 Formation de $\text{CH}_2((\text{Mes})\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^{2+} \cdot 2 \cdot \text{I}^-$ **3.10**

A une solution de 100 mg de $\text{MesP}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ **3.1b** (0,48 mmol) dans 3 mL de THF, on ajoute à température ambiante 19,4 μL de iodométhane (0,24 mmol). On agite 18 h au reflux du solvant. Le solvant est évacué sous vide et le solide obtenu redissout dans 1 mL de CH_2Cl_2 puis il est reprécipité en ajoutant 10 mL d'éther de pétrole. La solution est filtrée et le solide séché sous vide. On obtient 148 mg (0,22 mmol, 90 % de rendement) d'un solide jaune **3.10**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = -30,9$ (s); ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 11,09$ (s, 2H, $\text{PCH}=\text{N}$), 6,96 (s, 4H, CH_{meta}), 3,88 (t, -H, $^4J_{\text{H-P}} = 2,7$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$), 3,38 (t, 2H, $^2J_{\text{H-P}} = 10$ Hz, H_2P_2), 3,05 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$), 2,45 (s, 12H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 2,27 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$).

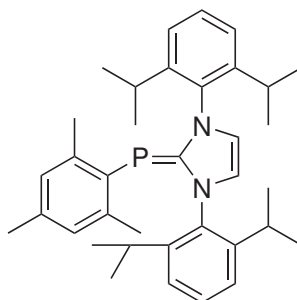
B.4 Chapitre 4

La synthèse des imidazoles **1** [242] et **2** [259] ci-dessous ont été décrits par le groupe d'Arduengo.



La déprotonation en carbène a été faite selon la procédure décrite par Arduengo [242], c'est-à-dire par *t*-BuOK dans le THF.

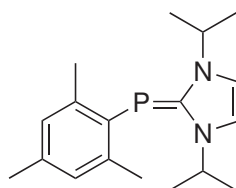
B.4.1 Synthèse de l'adduit mesityl-2,4-diisopropylphényle 4.1



A une solution de Mes-PCl₂ (1 g, 4,52 mmol) dans 50 mL de THF, on ajoute 1,76 g (4,52 mmol) de 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidene. Un précipité se forme. On ajoute 100 mL d'éther de pétrole et la suspension obtenue est centrifugée. Le solvant est ensuite canulé. Cette opération permet de retirer un éventuel excès de l'un ou de l'autre des réactifs. Le solide est ensuite remis en suspension dans 50 mL de THF et on ajoute un excès de tournures de Mg (1 g, 41 mmol). La suspension est ensuite agitée pendant 16 h. Par la suite, le solvant est évacué sous vide et le solide est extrait avec 3 fois 150 mL d'éther de pétrole sous agitation aux ultrasons pour bien dissoudre le produit des sels. La phase organique obtenue est ensuite filtrée sur Célite pour retirer toutes les particules de MgCl₂ en suspension. Le solvant est ensuite évacué sous vide et le produit obtenu sous forme d'un solide jaune pâle (1,4 g, 58 %) 4.1.

RMN ³¹P{¹H} (C₆D₆) δ=-52,6 (s); ¹H (C₆D₆) δ=7,15 (m, 6H, *H*_{metaetpara} des 2,6-diisopropylphényles), 6,54 (s, 2H, *HC*_{méta} du mésityle), 6,21 (bs, 2H, N-*HC=CH*-N), 3,27 (sept, 4H, ³*J*_{H-H}=6 Hz, *HC-CH*₃ des isopropyles), 2,54 (s, 6H, *H*_{3C-C}_{ortho} du mésityle), 2,06 (s, 3H, *H*_{3C-C}_{para} du mésityle), 1,70-0,90 (m, 24H, *H*_{3C} des isopropyles).

B.4.2 Synthèse de l'adduit mesityl-isopropyle 4.5b

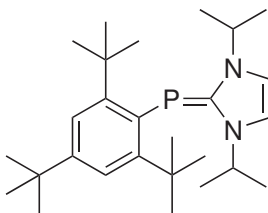


A une solution de Mes-PCl₂ (1,45 g, 6,57 mmol) dans 50 mL de toluène, on ajoute 1,00 g (6,57 mmol) de 1,3-Bis-(isopropyl)imidazol-2-ylidene. Un précipité se forme. On ajoute 100 mL d'éther de pétrole et la suspension obtenue est centrifugée. Le solvant est ensuite canulé. Cette opération permet de retirer un éventuel excès de l'un ou de l'autre des réactifs. Le solide est ensuite remis en suspension dans 50 mL de THF et on ajoute un excès de tournures de Mg (1 g, 41 mmol). La suspension est ensuite agitée pendant 16 h. Par la suite, le solvant est évacué sous vide et le solide est extrait avec 3 fois 150 mL d'éther de pétrole sous agitation aux ultrasons pour bien dissoudre le produit des sels. La phase organique obtenue est ensuite filtrée sur Célite pour retirer toutes les

particules de MgCl_2 en suspension. Le solvant est ensuite évacué sous vide et le produit obtenu sous forme d'un solide jaune pale (1,0 g, 50 %) **4.5b**.

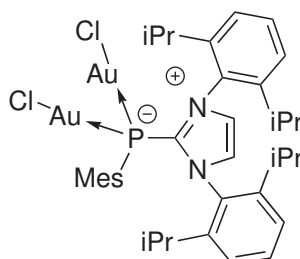
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\delta = -82,7$ (s); ^1H (C_6D_6) $\delta = 6,45$ (s, 2H, $\text{HC}_{\text{méta}}$ du mésityle), 5,87 (s, 2H, $\text{N}-\text{HC}=\text{CH}-\text{N}$), 4,43 (sept, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7$ Hz, $\text{HC}-\text{CH}_3$ des isopropyles), 2,5 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$ du mésityle), 2,03 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$ du mésityle), 0,66 (d, 12H, H_3C des isopropyles).

B.4.3 Synthèse de l'adduit supermésityl-isopropyle **4.5a**



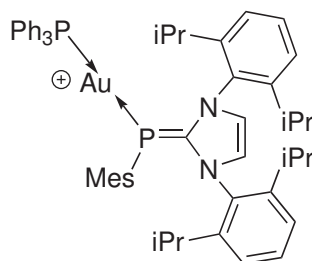
A une solution de $\text{Mes}^*-\text{PCl}_2$ (1,58 g, 4,55 mmol) dans 50 mL de THF, on ajoute 0,69 g (4,55 mmol) de 1,3-Bis-(isopropyl)imidazol-2-ylidene. Un précipité se forme. On ajoute 100 mL d'éther de pétrole et la suspension obtenue est centrifugée. Le solvant est ensuite canulé. Cette opération permet de retirer un éventuel excès de l'un ou de l'autre des réactifs. Le solide est ensuite remis en suspension dans 50 mL de THF et on ajoute un excès de tournures de Mg (1 g, 41 mmol). La suspension est ensuite agitée pendant 16 h. Par la suite, le solvant est évacué sous vide et le solide est extrait avec 3 fois 150 mL d'éther de pétrole sous agitation aux ultrasons pour bien dissoudre le produit des sels. La phase organique obtenue est ensuite filtrée sur Célite pour retirer toutes les particules de MgCl_2 en suspension. Le solvant est ensuite évacué sous vide et le produit obtenu sous forme d'un solide jaune pale (0,98 g, 50 %) **4.5a**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = -83,1$ (s); ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,31$ (s, 2H, $\text{HC}_{\text{méta}}$ du mésityle), 6,61 (s, 1H, $\text{N}-\text{HC}=\text{CH}-\text{N}$), 6,40 (s, 1H, $\text{N}-\text{HC}=\text{CH}-\text{N}$), 4,77 (sept, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6$ Hz, $\text{HC}-\text{CH}_3$ des isopropyles), 2,44 (sept, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6$ Hz, $\text{HC}-\text{CH}_3$ des isopropyles), 1,60 (s, 18H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$ du supermésityle), 1,34 (d, 6H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6,6$ Hz, H_3C des isopropyles), 1,31 (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$ du supermésityle), 0,66 (d, 6H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6,6$ Hz, H_3C des isopropyles); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\delta = 167,4$ (d, $^1J_{\text{P}-\text{C}} = 115$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 158,2 (d, $^2J_{\text{P}-\text{C}} = 5,1$ Hz, C_{ortho}), 147,8 (s, C_{para}), 137,4 (d, $^1J_{\text{P}-\text{C}} = 60,3$ Hz, C_{ipso}), 121,0 (d, $^3J_{\text{P}-\text{C}} = 8,8$ Hz, C_{meta}), 113,1 (d, $^3J_{\text{P}-\text{C}} = 1,7$ Hz, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 112,6 (d, $^3J_{\text{P}-\text{C}} = 5,3$ Hz, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 47,5 (d, $^3J_{\text{P}-\text{C}} = 30,0$ Hz, $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 46,2 (s, $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 39,3 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 34,9 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$), 33,5 (d, $^4J_{\text{P}-\text{C}} = 9,7$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_{\text{ortho}}$), 31,8 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_{\text{para}}$), 23,4 (d, $^4J_{\text{P}-\text{C}} = 5,3$ Hz, $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 21,4 (d, $^4J_{\text{P}-\text{C}} = 2,7$ Hz, $\text{N}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$).

B.4.4 Synthèse de complexes d'or μ^2 **4.2**

A une solution de MesP=(NHC) **4.1** (20 mg, 0,0371 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane, on ajoute deux équivalents de (THT)AuCl (23,8 mg, 0,0742 mmol). Le solvant est évaporé sous vide et on ajoute 5 mL de toluène qu'on tire évapore également sous vide pour faciliter l'évaporation du THT. On obtient alors le produit sous la forme d'un solide blanc **4.2**.

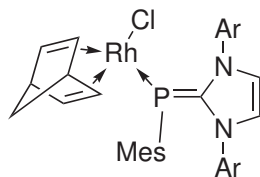
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = -48,2$ (s); ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,61$ (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, HC_{para} des 2,6-diisopropylphényles), 7,48 (s, 2H, $\text{NHC}=\text{CHN}$, 7,32 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, HC_{meta} des 2,6-diisopropylphényles), 6,75 (d, 2H, $^4J_{\text{P-H}} = 5$ Hz, HC_{meta} du mésityle), 2,63 (bs, 4H, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$ des isopropyles), 2,50 (s, 6H, CH_3 en ortho du mésityle), 2,18 (s, 3H, CH_3 en para du mésityle), 1,30 (bs, 12H, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$ des isopropyles), 1,08 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$ des isopropyles); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 151$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2$ Hz, C_{ipso} des 2,6-diisopropylphényles), 145 (s, C_{ortho} des 2,6-diisopropylphényles), 143 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 13$ Hz, C_{ortho} du mésityle), 141 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2$ Hz, C_{para} du mésityle), 132 (s, C_{para} des 2,6-diisopropylphényles), 130 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 10$ Hz, C_{meta} du mésityle), 127 (s, $\text{NC}=\text{CN}$), 124 (s, C_{meta} des 2,6-diisopropylphényles), 121 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 52$ Hz, C_{ipso} du mésityle), 29 (s, $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}$ des 2,6-diisopropylphényles), 26 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12$ Hz, $\text{CH}_3-\text{C}_{\text{ortho}}$ du mésityle), 25 (s, $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}$ des 2,6-diisopropylphényles), 22 (s, $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}$ des 2,6-diisopropylphényles), 20 (s, $\text{CH}_3-\text{C}_{\text{para}}$).

B.4.5 Synthèse d'un complexe d'or L-Au-PPh₃ **4.3**

A une solution de MesP=NHC (32,6 mg, 0,0606 mmol) dans 2 mL de THF, on ajoute 30 mg (0,0606 mmol) de $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$, puis 11,8 mg (0,0606 mmol) de AgBF_4 . La solution est agitée pendant 1 h et filtrée sur célite à l'abri de l'air. Le produit est élué avec du dichlorométhane, puis le solvant est évaporé sous vide. On obtient le produit sous la forme d'un solide blanc **4.3**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=48,9$ (d, $^2J_{\text{P-P}}=173$ Hz, PPh_3), $-46,0$ (d, $^2J_{\text{P-P}}=173$ Hz, Mes-P=C) ; ^1H (CD_2Cl_2) $\delta=7,60\text{-}7,50$ (m, 5H, CH_{para} des phényles et des 2,6-diisopropylphényles), $7,44\text{-}7,36$ (m, 8H, CH_{meta} des phényles et NCH=HCN), $7,20\text{-}7,08$ (m, 10H, CH_{ortho} des phényles, CH_{meta} des 2,6-diisopropylphényles), $6,73$ (d, 2H, $^4J_{\text{P-H}}=3$ Hz, CH_{meta} du mésityle), $2,55\text{-}2,35$ (m, 4H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ des isopropyles), $2,21$ (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{ortho}}$ du mésityle), $2,17$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{para}}$ du mésityle), $1,29$ (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}=7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ des isopropyles), $1,22$ (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}=7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ des isopropyles), $1,11$ (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}=7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ des isopropyles) ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=163$ (d, $^1J_{\text{P-C}}=80$ Hz, Mes-P=C), 145 (s, C_{ortho} des 2,6-diisopropylphényles), 144 (s, C_{ortho} des 2,6-diisopropylphényles), 143 (d, $^2J_{\text{P-C}}=15$ Hz, C_{ortho} du mésityle), 138 (d, $^4J_{\text{P-C}}=2$ Hz, C_{para} du mésityle), 133 (d, $^2J_{\text{P-C}}=14$ Hz, C_{ortho} des phényles), 132 (s, NC=CN), 131 (s, CH_{meta} des 2,6-diisopropylphényles), $130,5$ (s, CH_{para} des 2,6-diisopropylphényles), $128,3$ (d, $^3J_{\text{P-C}}=10$ Hz, CH_{meta} des phényles), 128 (dd, $^1J_{\text{P-C}}=54$ Hz, $^3J_{\text{P-C}}=2$ Hz, C_{ipso} du mésityle), 124 (s, CH_{para} des phényles), $25,15$ et $25,10$ (s, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ des isopropyles), $24,5$ (d, $^3J_{\text{P-C}}=15$ Hz, $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{ortho}}$ du mésityle), $28,44$ et $28,40$ (s, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ des isopropyles), 20 (s, $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{para}}$ du mésityle).

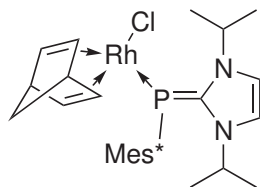
B.4.6 Synthèse de complexes de rhodium L–Rh–NBD 4.4



A une solution de MesP=NHC (58,4 mg, 0,108 mmol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute 25 mg (0,054 mmol) de $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$. La solution est agitée pendant 1 h et le solvant évaporé sous vide. Le solide est lavé avec 20 mL d'éther de pétrole. Le complexes est extrait grâce à 20 mL de diéthyléther et la solution est filtrée sur célite. Le solvant est évaporé sous vide. On obtient le produit sous la forme d'un solide ocre 4.4.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=7,6$ (d, $^1J_{\text{Rh-P}}=97,2$ Hz).

B.4.7 Synthèse de complexes de rhodium L–Rh–NBD 4.6b

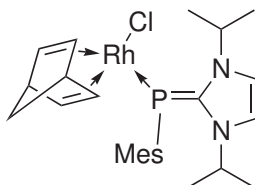


A une solution de $\text{Mes} \cdot \text{P=NHC}$ 4.5b (30 mg, 0,070 mmol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute 16,1 mg (0,035 mmol) de $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$. La solution est agitée pendant 1 h et le solvant évaporé sous vide. Le solide est lavé avec 20 mL d'éther de pétrole. Le complexes est extrait grâce à 20 mL de diéthyléther et la solution est filtrée sur célite.

Le solvant est évaporé sous vide. On obtient le produit sous la forme d'un solide rouge **4.6b**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=-47,6$ (d, $^1J_{\text{Rh-P}}=134$ Hz).

B.4.8 Synthèse de complexes de rhodium L–Rh–NBD **4.6a**



A une solution de MesP=NHC **4.5a** (30 mg, 0,099 mmol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 , on ajoute 22,9 mg (0,050 mmol) de $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$. La solution est agitée pendant 1 h et le solvant évaporé sous vide. Le solide est lavé avec 20 mL d'éther de pétrole. Le complexes est extrait grâce à 20 mL de diéther et la solution est filtrée sur célite. Le solvant est évaporé sous vide. On obtient le produit sous la forme d'un solide rouge **4.6a**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta=-44,1$ (d, $^1J_{\text{Rh-P}}=112$ Hz).

Annexe C

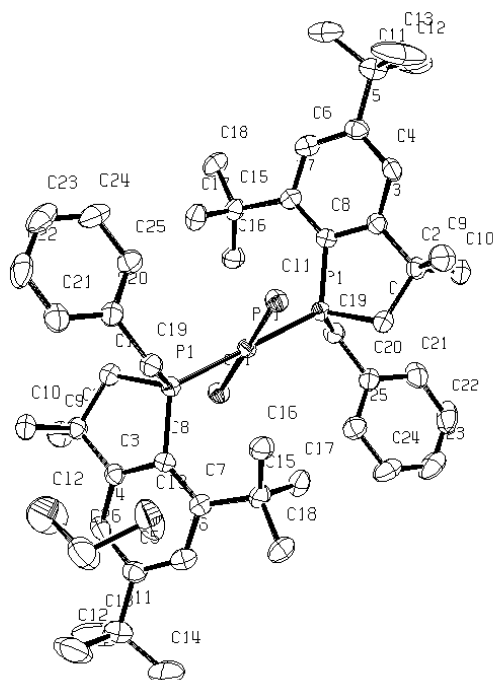
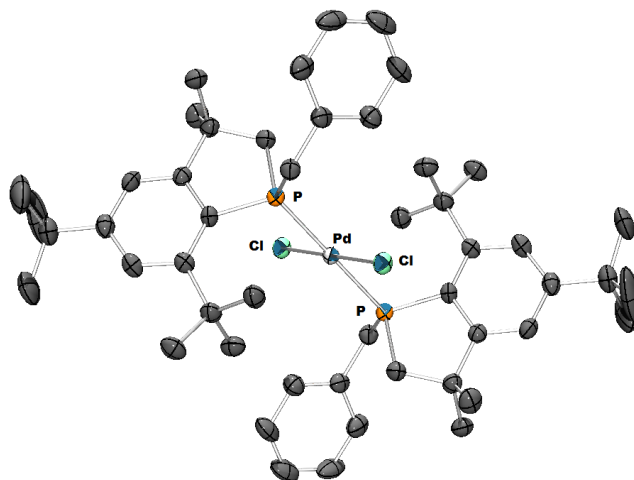
Structures cristallographiques

Contents

C.1	Chapitre 2	207
C.2	Chapitre 3	215
C.3	Chapitre 4	226

C.1 Chapitre 2

Structure de l'espèce **2.4**



Compound	rh422
Molecular formula	$C_{50}H_{70}Cl_2P_2Pd_2(CH_2Cl_2)$
Molecular weight	1080.15
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.24x0.24x0.22

Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
a(Å)	16.311(1)
b(Å)	17.109(1)
c(Å)	19.404(1)
a(°)	90.00
b(°)	90.00
g(°)	90.00
V(Å ³)	5415.0(5)
Z	4
d(g.cm ⁻³)	1.325
F(000)	2256
m(cm ⁻¹)	0.731
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8441 min, 0.8558 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKa
l(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	ϕ and ω scans
Maximum q	30.03
HKL ranges	-7 22 ; -23 16 ; -26 18
Reflections measured	15758
Unique data	7427
Rint	0.0326
Reflections used	3971
Criterion	I > 2s(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	285
Reflections / parameter	13
wR2	0.1207
R1	0.0444
Weights a, b	0.0544 ; 0.0000
GoF	0.918
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.043(0.079) / -0.481(0.079)

Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for rh422

atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	0	5000	5000	23(1)
Cl(1)	-938(1)	4379(1)	4295(1)	29(1)
P(1)	1011(1)	4369(1)	4356(1)	24(1)

atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	794(2)	3320(1)	4294(1)	31(1)
C(2)	929(2)	3056(1)	3538(1)	29(1)
C(3)	926(2)	3789(1)	3095(1)	27(1)
C(4)	896(2)	3743(2)	2381(1)	32(1)
C(5)	915(2)	4414(2)	1974(1)	33(1)
C(6)	982(2)	5125(2)	2308(1)	32(1)
C(7)	1019(2)	5213(1)	3024(1)	27(1)
C(8)	991(2)	4525(1)	3420(1)	26(1)
C(9)	225(2)	2502(2)	3339(2)	41(1)
C(10)	1754(2)	2632(2)	3465(1)	37(1)
C(11)	876(2)	4354(2)	1179(1)	43(1)
C(12)	1710(3)	4070(3)	933(2)	94(2)
C(13)	196(4)	3806(3)	965(2)	109(2)
C(14)	723(3)	5150(2)	839(2)	69(1)
C(15)	1036(2)	6054(1)	3322(1)	32(1)
C(16)	1597(2)	6122(2)	3952(1)	37(1)
C(17)	156(2)	6285(2)	3524(2)	38(1)
C(18)	1367(2)	6647(2)	2796(1)	38(1)
C(19)	2103(2)	4450(1)	4628(1)	30(1)
C(20)	2383(2)	3828(2)	5130(1)	31(1)
C(21)	3013(2)	3305(2)	4957(1)	42(1)
C(22)	3273(2)	2756(2)	5420(2)	57(1)
C(23)	2910(3)	2714(2)	6075(2)	53(1)
C(24)	2312(2)	3210(2)	6239(2)	48(1)
C(25)	2034(2)	3771(2)	5781(1)	37(1)
Cl(2)	3251(1)	3908(1)	2664(1)	83(1)
Cl(3)	3614(1)	5523(1)	2990(1)	70(1)
C(26)	3723(3)	4752(2)	2415(2)	64(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Bond lengths (Å) and angles (°) for rh422 :

Bond	Length	Bond	Lenth
Pd(1)-Cl(1)# 5	2.3109(6)	Pd(1)-Cl(1)	2.3109(6)
Pd(1)-P(1)# 5	2.3345(7)	Pd(1)-P(1)	2.3345(7)
P(1)-C(1)	1.833(2)	P(1)-C(8)	1.835(2)
P(1)-C(19)	1.862(3)	C(1)-C(2)	1.551(3)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.520(3)	C(2)-C(10)	1.535(4)
C(2)-C(9)	1.538(4)	C(3)-C(4)	1.389(3)
C(3)-C(8)	1.413(3)	C(4)-C(5)	1.394(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.383(4)
C(5)-C(11)	1.547(3)	C(6)-C(7)	1.399(3)

Bond	Length	Bond	Lenth
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.406(3)
C(7)-C(15)	1.552(3)	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-C(13)	1.511(5)
C(11)-C(12)	1.521(6)	C(11)-C(14)	1.533(4)
C(12)-H(12A)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800	C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-C(16)	1.532(4)
C(15)-C(18)	1.536(3)	C(15)-C(17)	1.540(4)
C(16)-H(16A)	0.9800	C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800	C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800	C(19)-C(20)	1.513(3)
C(19)-H(19A)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9900
C(20)-C(25)	1.390(4)	C(20)-C(21)	1.404(4)
C(21)-C(22)	1.368(4)	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.403(5)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.333(5)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.384(4)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-H(25)	0.9500	Cl(2)-C(26)	1.706(3)
Cl(3)-C(26)	1.736(3)	C(26)-H(26A)	0.9900
C(26)-H(26B)	0.9900		

Angle	Value	Angle	Value
Cl(1)# 5-Pd(1)-Cl(1)	180.00(3)	Cl(1)# 5-Pd(1)-P(1)# 5	86.48(2)
Cl(1)-Pd(1)-P(1)# 5	93.52(2)	Cl(1)# 5-Pd(1)-P(1)	93.52(2)
Cl(1)-Pd(1)-P(1)	86.48(2)	P(1)# 5-Pd(1)-P(1)	180.0
C(1)-P(1)-C(8)	94.2(1)	C(1)-P(1)-C(19)	106.0(1)
C(8)-P(1)-C(19)	106.7(1)	C(1)-P(1)-Pd(1)	110.6(1)
C(8)-P(1)-Pd(1)	116.8(1)	C(19)-P(1)-Pd(1)	119.29(8)
C(2)-C(1)-P(1)	108.7(2)	C(2)-C(1)-H(1A)	110.0
P(1)-C(1)-H(1A)	110.0	C(2)-C(1)-H(1B)	110.0
P(1)-C(1)-H(1B)	110.0	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.3
C(3)-C(2)-C(10)	109.9(2)	C(3)-C(2)-C(9)	111.3(2)
C(10)-C(2)-C(9)	110.0(2)	C(3)-C(2)-C(1)	107.0(2)
C(10)-C(2)-C(1)	110.5(2)	C(9)-C(2)-C(1)	108.1(2)
C(4)-C(3)-C(8)	119.9(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.2(2)
C(8)-C(3)-C(2)	118.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	121.2(2)

Angle	Value	Angle	Value
C(3)-C(4)-H(4)	119.4	C(5)-C(4)-H(4)	119.4
C(6)-C(5)-C(4)	117.5(2)	C(6)-C(5)-C(11)	121.8(2)
C(4)-C(5)-C(11)	120.7(2)	C(5)-C(6)-C(7)	124.3(2)
C(5)-C(6)-H(6)	117.9	C(7)-C(6)-H(6)	117.9
C(6)-C(7)-C(8)	116.9(2)	C(6)-C(7)-C(15)	118.0(2)
C(8)-C(7)-C(15)	125.0(2)	C(7)-C(8)-C(3)	120.3(2)
C(7)-C(8)-P(1)	131.4(2)	C(3)-C(8)-P(1)	108.3(2)
C(2)-C(9)-H(9A)	109.5	C(2)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(2)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(2)-C(10)-H(10A)	109.5	C(2)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(2)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(13)-C(11)-C(12)	111.8(4)	C(13)-C(11)-C(14)	108.3(3)
C(12)-C(11)-C(14)	107.2(3)	C(13)-C(11)-C(5)	110.2(3)
C(12)-C(11)-C(5)	107.3(3)	C(14)-C(11)-C(5)	112.2(2)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(16)-C(15)-C(18)	105.7(2)	C(16)-C(15)-C(17)	109.6(2)
C(18)-C(15)-C(17)	109.1(2)	C(16)-C(15)-C(7)	112.2(2)
C(18)-C(15)-C(7)	111.8(2)	C(17)-C(15)-C(7)	108.4(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(20)-C(19)-P(1)	114.7(2)	C(20)-C(19)-H(19A)	108.6
P(1)-C(19)-H(19A)	108.6	C(20)-C(19)-H(19B)	108.6
P(1)-C(19)-H(19B)	108.6	H(19A)-C(19)-H(19B)	107.6
C(25)-C(20)-C(21)	118.2(3)	C(25)-C(20)-C(19)	120.8(3)
C(21)-C(20)-C(19)	121.0(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.6(3)
C(22)-C(21)-H(21)	119.7	C(20)-C(21)-H(21)	119.7

Angle	Value	Angle	Value
C(21)-C(22)-C(23)	119.9(3)	C(21)-C(22)-H(22)	120.0
C(23)-C(22)-H(22)	120.0	C(24)-C(23)-C(22)	119.6(3)
C(24)-C(23)-H(23)	120.2	C(22)-C(23)-H(23)	120.2
C(23)-C(24)-C(25)	121.9(3)	C(23)-C(24)-H(24)	119.1
C(25)-C(24)-H(24)	119.1	C(24)-C(25)-C(20)	119.9(3)
C(24)-C(25)-H(25)	120.0	C(20)-C(25)-H(25)	120.0
Cl(2)-C(26)-Cl(3)	114.5(2)	Cl(2)-C(26)-H(26A)	108.6
Cl(3)-C(26)-H(26A)	108.6	Cl(2)-C(26)-H(26B)	108.6
Cl(3)-C(26)-H(26B)	108.6	H(26A)-C(26)-H(26B)	107.6

Estimated standard deviations are given in the parenthesis. Symmetry operators :

1 : x, y, z 2 : -x+1/2, -y, z+1/2 3 : x+1/2, -y+1/2, -z
 4 : -x, y+1/2, -z+1/2 5 : -x, -y, -z 6 : x-1/2, y, -z-1/2
 7 : -x-1/2, y-1/2, z 8 : x, -y-1/2, z-1/2

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh422 :

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	23(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
Cl(1)	28(1)	32(1)	29(1)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
P(1)	25(1)	24(1)	24(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(1)	35(2)	26(1)	31(1)	2(1)	1(1)	3(1)
C(2)	31(2)	24(1)	30(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(3)	23(2)	28(1)	29(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C(4)	33(2)	32(1)	31(1)	-8(1)	0(1)	4(1)
C(5)	28(2)	43(2)	27(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(6)	27(2)	37(2)	31(1)	7(1)	-3(1)	-6(1)
C(7)	23(2)	29(1)	29(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(8)	26(2)	29(1)	23(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(9)	43(2)	37(2)	42(2)	-3(1)	-4(1)	-11(1)
C(10)	41(2)	28(1)	41(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(11)	47(3)	52(2)	29(1)	1(1)	-1(1)	-3(2)
C(12)	95(5)	152(4)	36(2)	7(2)	17(2)	57(3)
C(13)	161(6)	134(4)	31(2)	6(2)	-24(2)	-93(4)
C(14)	97(4)	80(3)	30(2)	10(2)	-16(2)	6(2)
C(15)	40(2)	23(1)	34(1)	3(1)	0(1)	-3(1)
C(16)	46(2)	30(1)	34(1)	2(1)	-2(1)	-6(1)
C(17)	40(2)	27(1)	48(2)	4(1)	3(1)	2(1)
C(18)	39(2)	30(1)	44(2)	10(1)	-3(1)	-8(1)
C(19)	25(2)	34(1)	30(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
C(20)	30(2)	30(1)	34(1)	-4(1)	-9(1)	2(1)
C(21)	39(2)	43(2)	43(2)	-11(1)	-10(2)	6(2)
C(22)	56(3)	45(2)	70(2)	-17(2)	-34(2)	26(2)
C(23)	56(3)	42(2)	60(2)	11(2)	-33(2)	-1(2)

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(24)	58(3)	45(2)	41(2)	14(1)	-18(2)	-6(2)
C(25)	36(2)	39(2)	37(1)	3(1)	-5(1)	4(1)
Cl(2)	109(1)	62(1)	78(1)	-3(1)	15(1)	-36(1)
Cl(3)	75(1)	56(1)	80(1)	-26(1)	18(1)	1(1)
C(26)	94(4)	48(2)	52(2)	-12(2)	20(2)	-11(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka * b * U(12)]$

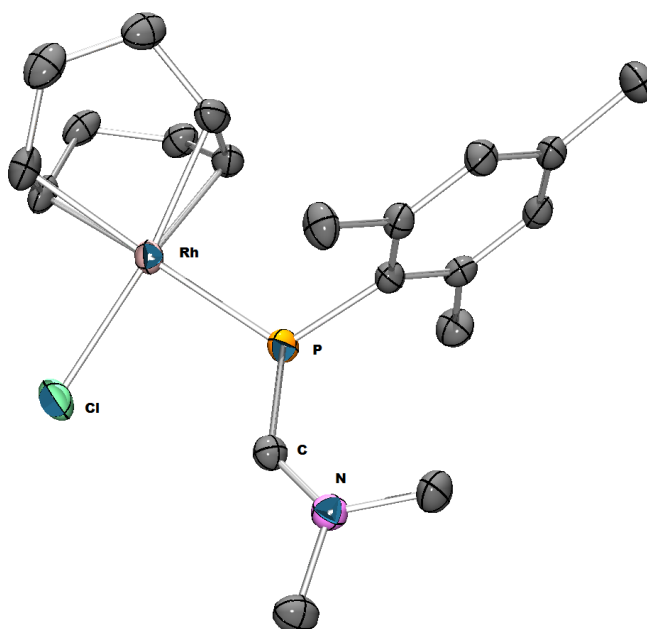
Hydrogen Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for rh422

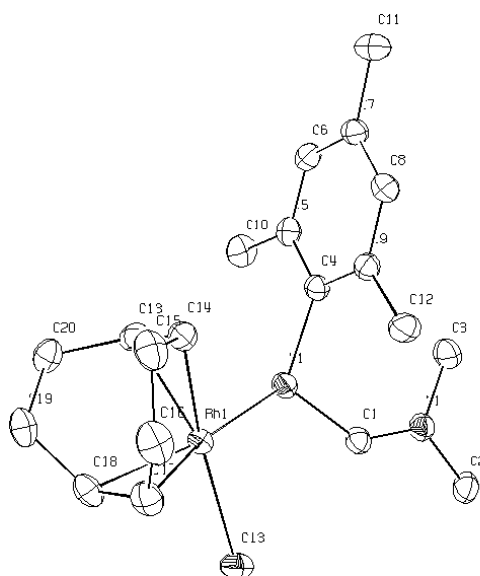
atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1163	3026	4605	37
H(1B)	221	3216	4434	37
H(4)	862	3245	2166	38
H(6)	1004	5583	2033	38
H(9A)	-297	2786	3360	61
H(9B)	210	2061	3661	61
H(9C)	312	2308	2870	61
H(10A)	1831	2470	2984	55
H(10B)	1760	2170	3763	55
H(10C)	2199	2985	3599	55
H(12A)	1707	4023	430	142
H(12B)	1828	3559	1138	142
H(12C)	2133	4445	1073	142
H(13A)	-327.0000	3996	1147	163
H(13B)	306	3282	1149	163
H(13C)	168	3782	461	163
H(14A)	671	5082	340	104
H(14B)	1183	5501	939	104
H(14C)	216	5377	1023	104
H(16A)	1664	6673	4075	55
H(16B)	2134	5896	3844	55
H(16C)	1353	5838	4340	55
H(17A)	156	6815	3714	57
H(17B)	-53	5917	3869	57
H(17C)	-196	6269	3115	57
H(18A)	994	6674	2401	57
H(18B)	1911	6481	2640	57
H(18C)	1406	7163	3013	57
H(19A)	2454	4425	4212	36
H(19B)	2187	4969	4842	36
H(21)	3261	3333	4515	50

atom	x	y	z	U(eq)
H(22)	3698	2402	5299	68
H(23)	3089	2334	6398	63
H(24)	2070	3179	6684	58
H(25)	1605	4117	5912	45
H(26A)	3498	4913	1963	77
H(26B)	4315	4646	2351	77

C.2 Chapitre 3

Structure de **3.2b**





Compound	rh291
Molecular formula	$C_{20}H_{30}ClNPRh$
Molecular weight	453.78
Crystal habit	Orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.26x0.26x0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a(Å)	10.432(1)
b(Å)	13.694(1)
c(Å)	14.633(1)
a(°)	90.00
b(°)	107.509(1)
g(°)	90.00
V(Å ³)	1993.6(3)
Z	4
d(g.cm ⁻³)	1.512
F(000)	936
m(cm ⁻¹)	1.073
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7678 min, 0.8471 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKa
l(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)

Scan mode	phi and omega scans
Maximum q	30.02
HKL ranges	-14 10 ; -17 19 ; -20 20
Reflections measured	15385
Unique data	5814
Rint	0.0175
Reflections used	5041
Criterion	I > 2s(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	222
Reflections / parameter	22
wR2	0.0626
R1	0.0240
Weights a, b	0.0257 ; 0.8050
GoF	1.042
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.496(0.065) / -0.534(0.065)

Atomic Coordinates (Å x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for rh291

atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	-2200(1)	2971(1)	490(1)	21(1)
Cl(3)	-3084(1)	4164(1)	-707(1)	35(1)
P(1)	-19(1)	3341(1)	483(1)	24(1)
N(1)	1112(1)	3938(1)	-953(1)	25(1)
C(1)	130(2)	3851(1)	-564(1)	24(1)
C(2)	934(2)	4530(1)	-1814(1)	32(1)
C(3)	2468(2)	3559(2)	-516(1)	32(1)
C(4)	1307(2)	2434(1)	949(1)	21(1)
C(5)	2297(2)	2599(1)	1836(1)	23(1)
C(6)	3225(2)	1868(1)	2226(1)	23(1)
C(7)	3206(2)	972(1)	1777(1)	24(1)
C(8)	2237(2)	826(1)	898(1)	24(1)
C(9)	1292(2)	1537(1)	472(1)	22(1)
C(10)	2397(2)	3559(1)	2365(1)	32(1)
C(11)	4182(2)	178(1)	2236(1)	33(1)
C(12)	295(2)	1331(1)	-493(1)	29(1)
C(13)	-1428(2)	2417(1)	1900(1)	26(1)
C(14)	-1672(2)	1630(1)	1254(1)	28(1)
C(15)	-2848(2)	927(1)	1107(1)	35(1)
C(16)	-4090(2)	1244(2)	301(2)	37(1)
C(17)	-4189(2)	2340(1)	167(1)	31(1)
C(18)	-4054(2)	3004(1)	903(1)	28(1)

atom	x	y	z	U(eq)
C(19)	-3812(2)	2704(1)	1934(1)	30(1)
C(20)	-2310(2)	2735(1)	2497(1)	30(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Bond lengths (Å) and angles (°) for rh291

Bond	Length	Bond	Length
Rh(1)-C(13)	2.116(2)	Rh(1)-C(14)	2.134(2)
Rh(1)-C(17)	2.165(2)	Rh(1)-C(18)	2.194(2)
Rh(1)-P(1)	2.3346(5)	Rh(1)-Cl(3)	2.3706(5)
P(1)-C(1)	1.732(2)	P(1)-C(4)	1.832(2)
N(1)-C(1)	1.319(2)	N(1)-C(3)	1.462(2)
N(1)-C(2)	1.463(2)	C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-H(2A)	0.9800	C(2)-H(2B)	0.9800
C(2)-H(2C)	0.9800	C(3)-H(3A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(3)-H(3C)	0.9800
C(4)-C(9)	1.411(2)	C(4)-C(5)	1.412(2)
C(5)-C(6)	1.390(2)	C(5)-C(10)	1.514(2)
C(6)-C(7)	1.389(2)	C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.391(2)	C(7)-C(11)	1.503(2)
C(8)-C(9)	1.392(2)	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(12)	1.508(2)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-C(14)	1.405(3)	C(13)-C(20)	1.512(2)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.523(2)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.529(3)
C(15)-H(15A)	0.9900	C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-C(17)	1.514(3)	C(16)-H(16A)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9900	C(17)-C(18)	1.385(2)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.509(3)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.536(2)
C(19)-H(19A)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9900
C(20)-H(20A)	0.9900	C(20)-H(20B)	0.9900

Angle	Value	Angle	Value
C(13)-Rh(1)-C(14)	38.59(7)	C(13)-Rh(1)-C(17)	97.41(7)
C(14)-Rh(1)-C(17)	81.39(7)	C(13)-Rh(1)-C(18)	81.25(7)
C(14)-Rh(1)-C(18)	89.06(7)	C(17)-Rh(1)-C(18)	37.04(7)
C(13)-Rh(1)-P(1)	89.81(5)	C(14)-Rh(1)-P(1)	95.25(5)

Angle	Value	Angle	Value
C(17)-Rh(1)-P(1)	163.19(5)	C(18)-Rh(1)-P(1)	159.76(5)
C(13)-Rh(1)-Cl(3)	156.50(5)	C(14)-Rh(1)-Cl(3)	164.16(5)
C(17)-Rh(1)-Cl(3)	88.81(5)	C(18)-Rh(1)-Cl(3)	90.57(5)
P(1)-Rh(1)-Cl(3)	90.55(2)	C(1)-P(1)-C(4)	110.15(7)
C(1)-P(1)-Rh(1)	115.99(6)	C(4)-P(1)-Rh(1)	118.60(5)
C(1)-N(1)-C(3)	123.7(1)	C(1)-N(1)-C(2)	120.5(1)
C(3)-N(1)-C(2)	115.4(1)	N(1)-C(1)-P(1)	134.9(1)
N(1)-C(1)-H(1)	112.5	P(1)-C(1)-H(1)	112.5
N(1)-C(2)-H(2A)	109.5	N(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	N(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
N(1)-C(3)-H(3A)	109.5	N(1)-C(3)-H(3B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	N(1)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(9)-C(4)-C(5)	119.3(1)	C(9)-C(4)-P(1)	120.8(1)
C(5)-C(4)-P(1)	119.7(1)	C(6)-C(5)-C(4)	119.2(2)
C(6)-C(5)-C(10)	118.9(2)	C(4)-C(5)-C(10)	121.8(2)
C(7)-C(6)-C(5)	122.2(1)	C(7)-C(6)-H(6)	118.9
C(5)-C(6)-H(6)	118.9	C(6)-C(7)-C(8)	117.9(2)
C(6)-C(7)-C(11)	121.0(2)	C(8)-C(7)-C(11)	121.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)	122.2(2)	C(7)-C(8)-H(8)	118.9
C(9)-C(8)-H(8)	118.9	C(8)-C(9)-C(4)	119.2(1)
C(8)-C(9)-C(12)	118.9(2)	C(4)-C(9)-C(12)	121.9(1)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(7)-C(11)-H(11A)	109.5	C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(9)-C(12)-H(12A)	109.5	C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(14)-C(13)-C(20)	126.2(2)	C(14)-C(13)-Rh(1)	71.4(1)
C(20)-C(13)-Rh(1)	109.9(1)	C(14)-C(13)-H(13)	116.9
C(20)-C(13)-H(13)	116.9	Rh(1)-C(13)-H(13)	88.6
C(13)-C(14)-C(15)	123.8(2)	C(13)-C(14)-Rh(1)	70.0(1)
C(15)-C(14)-Rh(1)	113.6(1)	C(13)-C(14)-H(14)	118.1
C(15)-C(14)-H(14)	118.1	Rh(1)-C(14)-H(14)	86.5
C(14)-C(15)-C(16)	112.9(2)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.0
C(16)-C(15)-H(15A)	109.0	C(14)-C(15)-H(15B)	109.0
C(16)-C(15)-H(15B)	109.0	H(15A)-C(15)-H(15B)	107.8
C(17)-C(16)-C(15)	113.0(2)	C(17)-C(16)-H(16A)	109.0
C(15)-C(16)-H(16A)	109.0	C(17)-C(16)-H(16B)	109.0

Angle	Value	Angle	Value
C(15)-C(16)-H(16B)	109.0	H(16A)-C(16)-H(16B)	107.8
C(18)-C(17)-C(16)	124.3(2)	C(18)-C(17)-Rh(1)	72.6(1)
C(16)-C(17)-Rh(1)	110.1(1)	C(18)-C(17)-H(17)	117.9
C(16)-C(17)-H(17)	117.9	Rh(1)-C(17)-H(17)	87.2
C(17)-C(18)-C(19)	123.1(2)	C(17)-C(18)-Rh(1)	70.3(1)
C(19)-C(18)-Rh(1)	111.9(1)	C(17)-C(18)-H(18)	118.5
C(19)-C(18)-H(18)	118.5	Rh(1)-C(18)-H(18)	87.8
C(18)-C(19)-C(20)	111.5(1)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.3
C(20)-C(19)-H(19A)	109.3	C(18)-C(19)-H(19B)	109.3
C(20)-C(19)-H(19B)	109.3	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.0
C(13)-C(20)-C(19)	112.4(1)	C(13)-C(20)-H(20A)	109.1
C(19)-C(20)-H(20A)	109.1	C(13)-C(20)-H(20B)	109.1
C(19)-C(20)-H(20B)	109.1	H(20A)-C(20)-H(20B)	107.8

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh291

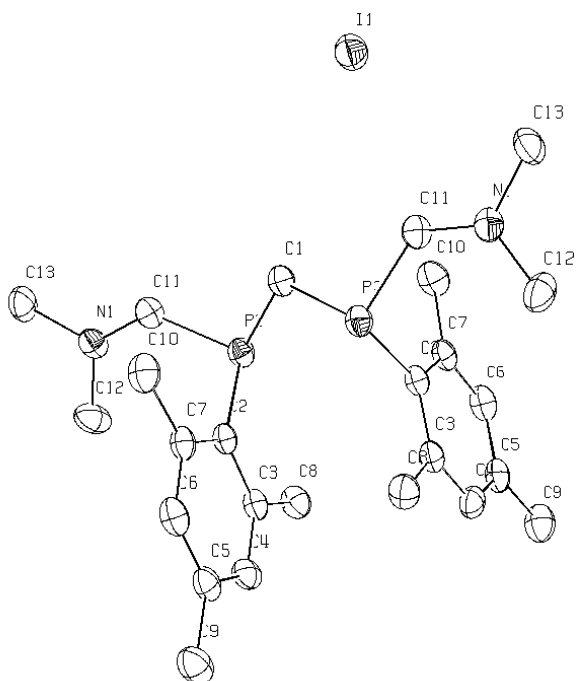
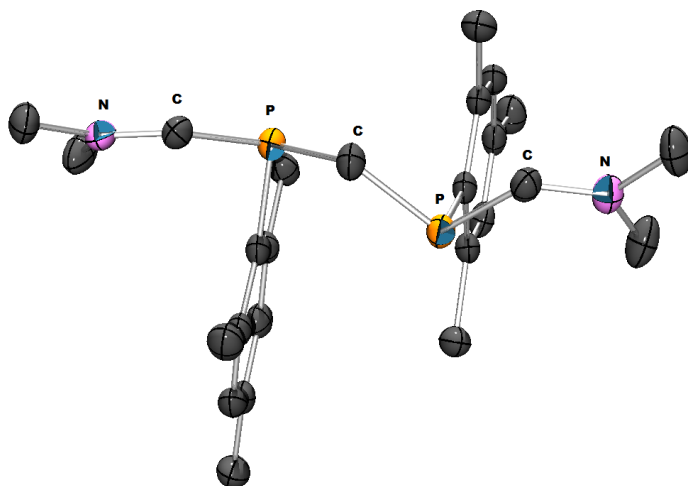
atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	19(1)	23(1)	22(1)	1(1)	6(1)	2(1)
Cl(3)	31(1)	40(1)	34(1)	12(1)	8(1)	11(1)
P(1)	22(1)	25(1)	27(1)	5(1)	11(1)	4(1)
N(1)	27(1)	25(1)	27(1)	2(1)	12(1)	2(1)
C(1)	25(1)	21(1)	26(1)	0(1)	10(1)	2(1)
C(2)	40(1)	31(1)	29(1)	4(1)	18(1)	3(1)
C(3)	26(1)	37(1)	35(1)	3(1)	14(1)	2(1)
C(4)	20(1)	22(1)	24(1)	2(1)	9(1)	1(1)
C(5)	23(1)	23(1)	24(1)	0(1)	10(1)	-4(1)
C(6)	19(1)	30(1)	20(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
C(7)	19(1)	26(1)	26(1)	5(1)	8(1)	1(1)
C(8)	23(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	9(1)	0(1)
C(9)	20(1)	25(1)	22(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(10)	33(1)	28(1)	32(1)	-6(1)	8(1)	-4(1)
C(11)	28(1)	31(1)	35(1)	7(1)	4(1)	4(1)
C(12)	28(1)	31(1)	25(1)	-5(1)	2(1)	2(1)
C(13)	24(1)	31(1)	24(1)	7(1)	7(1)	-2(1)
C(14)	29(1)	27(1)	31(1)	7(1)	14(1)	4(1)
C(15)	40(1)	23(1)	45(1)	-4(1)	21(1)	-1(1)
C(16)	36(1)	33(1)	43(1)	-14(1)	13(1)	-8(1)
C(17)	21(1)	36(1)	34(1)	-6(1)	7(1)	-4(1)
C(18)	18(1)	29(1)	38(1)	-5(1)	10(1)	-3(1)
C(19)	30(1)	28(1)	37(1)	-8(1)	18(1)	-7(1)
C(20)	32(1)	33(1)	27(1)	0(1)	12(1)	-6(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form $2\pi i^2[h^2a^2U(11) + \dots + 2hka^2b^2U(12)]$

Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh291

atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	-687	4134	-947	28
H(2A)	-11	4724	-2072	47
H(2B)	1195	4149	-2296	47
H(2C)	1497	5115	-1652	47
H(3A)	2705	3619	182	47
H(3B) 3107	3934	-748	47	
H(3C)	2502	2870	-688.9999	47
H(6)	3895	1985	2819	28
H(8)	2218	221	577	29
H(10A)	3150	3533	2958	47
H(10B)	1560	3677	2521	47
H(10C)	2545	4090	1958	47
H(11A)	4130	-349.0000	1773	49
H(11B)	3956	-80	2794	49
H(11C)	5096	445	2442	49
H(12A)	367	646	-664	44
H(12B)	487	1753	-977	44
H(12C)	-617	1461	-467	44
H(13)	-632	2784	1967	31
H(14)	-1070	1531	889	33
H(15A)	-3087	877	1711	41
H(15B)	-2567	270	957	41
H(16A)	-4065	936	-305	44
H(16B)	-4905	1005	444	44
H(17)	-4355	2588	-464	37
H(18)	-4118	3680	753	33
H(19A)	-4157	2033	1955	36
H(19B)	-4311	3147	2239	36
H(20A)	-2064	3407	2730	36
H(20B)	-2143	2303	3064	36

Structure de **3.10**



Compound	rh359
Molecular formula	$C_{25}H_{38}N_2P_2(I)$
Molecular weight	682.31
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.06x0.06

Crystal system	monoclinic
Space group	P2/c
a(Å)	8.114(1)
b(Å)	12.787(1)
c(Å)	14.170(1)
a(°)	90.00
b(°)	105.903(1)
g(°)	90.00
V(Å ³)	1413.9(2)
Z	2
d(g.cm ⁻³)	1.603
F(000)	676
m(cm ⁻¹)	2.352
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6768 min, 0.8717 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKa
l(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum q	28.70
HKL ranges	-10 10 ; -17 15 ; -17 19
Reflections measured	8631
Unique data	3633
Rint	0.0265
Reflections used	2635
Criterion	I > 2s(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	146
Reflections / parameter	18
wR2	0.0600
R1	0.0293
Weights a, b	0.0190 ; 0.0000
GoF	0.952
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.548(0.084) / -0.566(0.084)

Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for rh359

atom	x	y	z	U(eq)
I(1)	2445(1)	6518(1)	1163(1)	40(1)
P(2)	4982(1)	2981(1)	1407(1)	26(1)
N(1)	3160(2)	3709(2)	-441(1)	29(1)

atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	5000	3790(3)	2500	28(1)
C(2)	3413(3)	1936(2)	1358(2)	25(1)
C(3)	3992(3)	906(2)	1272(2)	26(1)
C(4)	2870(3)	78(2)	1257(2)	30(1)
C(5)	1204(3)	223(2)	1309(2)	30(1)
C(6)	657(3)	1245(2)	1379(2)	31(1)
C(7)	1718(3)	2105(2)	1402(2)	26(1)
C(8)	5777(3)	672(2)	1201(2)	32(1)
C(9)	16(3)	-689(2)	1257(2)	40(1)
C(10)	967(3)	3172(2)	1472(2)	35(1)
C(11)	3847(3)	3896(2)	474(2)	28(1)
C(12)	3109(4)	2673(2)	-890(2)	42(1)
C(13)	2292(3)	4542(2)	-1124(2)	39(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Bond lengths (Å) and angles (°) for rh359

Bond	Length	Bond	Length
P(2)-C(11)	1.817(2)	P(2)-C(2)	1.834(2)
P(2)-C(1)	1.859(2)	N(1)-C(11)	1.286(3)
N(1)-C(12)	1.465(3)	N(1)-C(13)	1.481(3)
C(1)-P(2)# 2	1.859(2)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-C(7)	1.410(3)
C(2)-C(3)	1.414(3)	C(3)-C(4)	1.392(3)
C(3)-C(8)	1.509(3)	C(4)-C(5)	1.387(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.392(3)
C(5)-C(9)	1.501(3)	C(6)-C(7)	1.391(3)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(10)	1.508(3)
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-H(12A)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800	C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(13)-H(13C)	0.9800

Angle	Value	Angle	Value
C(11)-P(2)-C(2)	103.5(1)	C(11)-P(2)-C(1)	97.7(1)
C(2)-P(2)-C(1)	106.5(1)	C(11)-N(1)-C(12)	123.9(2)
C(11)-N(1)-C(13)	121.5(2)	C(12)-N(1)-C(13)	114.6(2)
P(2)-C(1)-P(2)# 2	112.4(2)	P(2)-C(1)-H(1A)	109.1

Angle	Value	Angle	Value
P(2)# 2-C(1)-H(1A)	109.1	P(2)-C(1)-H(1B)	109.1
P(2)# 2-C(1)-H(1B)	109.1	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9
C(7)-C(2)-C(3)	119.8(2)	C(7)-C(2)-P(2)	124.2(2)
C(3)-C(2)-P(2)	116.0(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.6(2)
C(4)-C(3)-C(8)	118.9(2)	C(2)-C(3)-C(8)	122.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	122.7(2)	C(5)-C(4)-H(4)	118.7
C(3)-C(4)-H(4)	118.7	C(4)-C(5)-C(6)	117.6(2)
C(4)-C(5)-C(9)	121.0(2)	C(6)-C(5)-C(9)	121.3(2)
C(7)-C(6)-C(5)	122.4(2)	C(7)-C(6)-H(6)	118.8
C(5)-C(6)-H(6)	118.8	C(6)-C(7)-C(2)	118.9(2)
C(6)-C(7)-C(10)	117.2(2)	C(2)-C(7)-C(10)	123.9(2)
C(3)-C(8)-H(8A)	109.5	C(3)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(3)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(5)-C(9)-H(9A)	109.5	C(5)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(5)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(7)-C(10)-H(10A)	109.5	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B) _v	109.5	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
N(1)-C(11)-P(2)	127.4(2)	N(1)-C(11)-H(11)	116.3
P(2)-C(11)-H(11)	116.3	N(1)-C(12)-H(12A)	109.5
N(1)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
N(1)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	N(1)-C(13)-H(13A)	109.5
N(1)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
N(1)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis. Symmetry operators :

1 : x, y, z 2 : -x, y, -z+1/2 3 : -x, -y, -z 4 : x, -y, z-1/2

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh359

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(1)	41(1)	42(1)	35(1)	-1(1)	7(1)	3(1)
P(2)	26(1)	31(1)	22(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
N(1)	29(1)	34(1)	25(1)	2(1)	8(1)	-9(1)
C(1)	31(2)	31(2)	22(2)	0	4(1)	0
C(2)	25(1)	31(1)	17(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(3)	23(1)	34(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(4)	36(1)	32(1)	21(1)	-5(1)	6(1)	-3(1)
C(5)	29(1)	40(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-5(1)
C(6)	22(1)	47(2)	24(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(7)	24(1)	36(1)	18(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(8)	26(1)	38(1)	33(1)	-5(1)	8(1)	3(1)
C(9)	36(1)	49(2)	35(2)	0(1)	9(1)	-12(1)
C(10)	27(1)	45(2)	35(2)	0(1)	10(1)	7(1)
C(11)	28(1)	34(1)	24(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)
C(12)	60(2)	39(2)	27(1)	-5(1)	13(1)	-15(2)
C(13)	41(2)	44(2)	27(1)	9(1)	1(1)	-7(1)

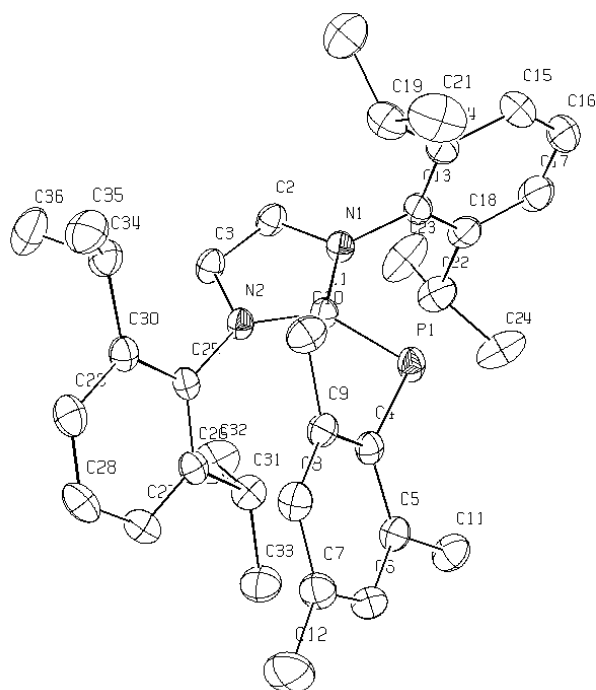
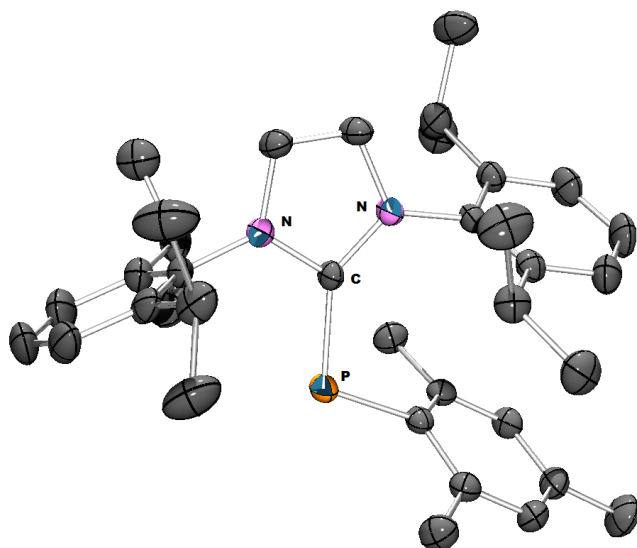
The anisotropic displacement factor exponent takes the form $2\pi^2[h^2a^*{}^2U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh359

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3975	4246	2344	34
H(1B)	6025	4246	2656	34
H(4)	3263	-615	1208	36
H(6)	-483.0000	1360	1412	37
H(8A)	5932	-87	1178	48
H(8B)	6619	959	1776	48
H(8C)	5940	991	605	48
H(9A)	-520	-867	568	60
H(9B)	-873	-504	1576	60
H(9C)	666	-1291	1592	60
H(10A)	1437	3449	2136	53
H(10B)	-281	3116	1329	53
H(10C)	1259	3643	996	53
H(11)	3750	4592	686	34
H(12A)	3993	2227	-469	63
H(12B)	3319	2741	-1535	63
H(12C)	1980	2358	-964	63
H(13A)	2445	5215	-779	58
H(13B)	1067	4383	-1365	58
H(13C)	2791	4580	-1679	58

C.3 Chapitre 4

Structure de 4.1



Compound	rh839
Molecular formula	$C_{36}H_{47}N_2P$
Molecular weight	538.73
Crystal habit	pale yellow block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.30x0.26

C. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a(Å)	12.419(1)
b(Å)	14.936(1)
c(Å)	19.536(1)
a(°)	90.00
b(°)	116.554(3)
g(°)	90.00
V(Å ³)	3241.5(4)
Z	4
d(g.cm ⁻³)	1.104
F(000)	1168
m(cm ⁻¹)	0.110
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9677 min, 0.9719 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKa
l(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum q	28.70
HKL ranges	-16 16 ; -20 20 ; -26 26
Reflections measured	30434
Unique data	8317
Rint	0.0309
Reflections used	6937
Criterion	I > 2s(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	363
Reflections / parameter	19
wR2	0.1050
R1	0.0476
Weights a, b	0.0347 ; 1.6162
GoF	1.048
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.291(0.040) / -0.258(0.040)

Atomic Coordinates (Å x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for rh839

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	64(1)	-2063(1)	-2042(1)	28(1)
N(1)	1015(1)	-3631(1)	-2176(1)	24(1)
N(2)	-879(1)	-3892(1)	-2505(1)	23(1)

atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-36(1)	-3209(1)	-2282(1)	22(1)
C(2)	838(1)	-4544(1)	-2310(1)	28(1)
C(3)	-325(1)	-4709(1)	-2511(1)	28(1)
C(4)	-1485(1)	-1682(1)	-2345(1)	23(1)
C(5)	-1776(1)	-1271(1)	-1796(1)	26(1)
C(6)	-2917(1)	-905(1)	-2023(1)	30(1)
C(7)	-3786(1)	-910(1)	-2781(1)	30(1)
C(8)	-3473(1)	-1278(1)	-3322(1)	28(1)
C(9)	-2342(1)	-1643(1)	-3122(1)	24(1)
C(10)	-2018(1)	-1912(1)	-3751(1)	33(1)
C(11)	-852(1)	-1174(1)	-971(1)	35(1)
C(12)	-5006(2)	-490(1)	-3018(1)	47(1)
C(13)	2124(1)	-3173(1)	-2001(1)	27(1)
C(14)	2297(1)	-2811(1)	-2604(1)	32(1)
C(15)	3398(2)	-2398(1)	-2422(1)	46(1)
C(16)	4270(2)	-2340(1)	-1672(1)	53(1)
C(17)	4070(1)	-2692(1)	-1088(1)	47(1)
C(18)	2989(1)	-3117(1)	-1234(1)	33(1)
C(19)	1335(1)	-2877(1)	-3428(1)	37(1)
C(20)	1680(2)	-3577(1)	-3864(1)	47(1)
C(21)	1081(2)	-1970(1)	-3829(1)	60(1)
C(22)	2760(2)	-3507(1)	-597(1)	40(1)
C(23)	3379(2)	-4414(1)	-340(1)	63(1)
C(24)	3149(2)	-2866(1)	83(1)	57(1)
C(25)	-2160(1)	-3827(1)	-2745(1)	23(1)
C(26)	-2569(1)	-3617(1)	-2199(1)	26(1)
C(27)	-3805(1)	-3511(1)	-2462(1)	34(1)
C(28)	-4598(1)	-3649(1)	-3223(1)	41(1)
C(29)	-4181(1)	-3915(1)	-3736(1)	37(1)
C(30)	-2950(1)	-4010(1)	-3514(1)	27(1)
C(31)	-1708(1)	-3556(1)	-1350(1)	31(1)
C(32)	-1225(2)	-4489(1)	-1028(1)	52(1)
C(33)	-2281(2)	-3140(1)	-874(1)	42(1)
C(34)	-2549(1)	-4356(1)	-4098(1)	34(1)
C(35)	-3203(2)	-3911(1)	-4888(1)	44(1)
C(36)	-2745(2)	-5372(1)	-4199(1)	50(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Bond lengths (Å) and angles (°) for rh839

Bond	Length	Bond	Length
P(1)-C(1)	1.765(1)	P(1)-C(4)	1.832(1)
N(1)-C(1)	1.379(2)	N(1)-C(2)	1.388(2)

Bond	Length	Bond	Length
N(1)-C(13)	1.436(2)	N(2)-C(1)	1.385(2)
N(2)-C(3)	1.403(2)	N(2)-C(25)	1.446(2)
C(2)-C(3)	1.339(2)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(9)	1.413(2)
C(4)-C(5)	1.414(2)	C(5)-C(6)	1.393(2)
C(5)-C(11)	1.511(2)	C(6)-C(7)	1.388(2)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.392(2)
C(7)-C(12)	1.509(2)	C(8)-C(9)	1.391(2)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.508(2)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800	C(13)-C(14)	1.397(2)
C(13)-C(18)	1.402(2)	C(14)-C(15)	1.394(2)
C(14)-C(19)	1.520(2)	C(15)-C(16)	1.381(3)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.377(3)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.394(2)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(22)	1.513(2)
C(19)-C(20)	1.527(2)	C(19)-C(21)	1.527(2)
C(19)-H(19)	1.0000	C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800	C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800	C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.528(2)
C(22)-C(24)	1.529(2)	C(22)-H(22)	1.0000
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800	C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-C(30)	1.405(2)	C(25)-C(26)	1.408(2)
C(26)-C(27)	1.392(2)	C(26)-C(31)	1.522(2)
C(27)-C(28)	1.383(2)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.377(2)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.396(2)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(34)	1.526(2)	C(31)-C(33)	1.532(2)
C(31)-C(32)	1.535(2)	C(31)-H(31)	1.0000
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-C(35)	1.536(2)	C(34)-C(36)	1.536(2)
C(34)-H(34)	1.0000	C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-H(36A)	0.9800	C(36)-H(36B)	0.9800

Bond	Length	Bond	Length
C(36)-H(36C)	0.9800		

Angle	Value	Angle	Value
C(1)-P(1)-C(4)	106.08(6)	C(1)-N(1)-C(2)	111.2(1)
C(1)-N(1)-C(13)	124.1(1)	C(2)-N(1)-C(13)	124.6(1)
C(1)-N(2)-C(3)	109.8(1)	C(1)-N(2)-C(25)	128.3(1)
C(3)-N(2)-C(25)	121.9(1)	N(1)-C(1)-N(2)	104.0(1)
N(1)-C(1)-P(1)	117.0(1)	N(2)-C(1)-P(1)	138.7(1)
C(3)-C(2)-N(1)	107.2(1)	C(3)-C(2)-H(2)	126.4
N(1)-C(2)-H(2)	126.4	C(2)-C(3)-N(2)	107.8(1)
C(2)-C(3)-H(3)	126.1	N(2)-C(3)-H(3)	126.1
C(9)-C(4)-C(5)	118.1(1)	C(9)-C(4)-P(1)	122.5(1)
C(5)-C(4)-P(1)	118.5(1)	C(6)-C(5)-C(4)	119.8(1)
C(6)-C(5)-C(11)	118.8(1)	C(4)-C(5)-C(11)	121.3(1)
C(7)-C(6)-C(5)	122.2(1)	C(7)-C(6)-H(6)	118.9
C(5)-C(6)-H(6)	118.9	C(6)-C(7)-C(8)	117.7(1)
C(6)-C(7)-C(12)	121.3(1)	C(8)-C(7)-C(12)	120.9(1)
C(9)-C(8)-C(7)	122.1(1)	C(9)-C(8)-H(8)	119.0
C(7)-C(8)-H(8)	119.0	C(8)-C(9)-C(4)	119.9(1)
C(8)-C(9)-C(10)	118.6(1)	C(4)-C(9)-C(10)	121.2(1)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5	C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(9)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(5)-C(11)-H(11A)	109.5	C(5)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(5)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(14)-C(13)-C(18)	123.0(1)	C(14)-C(13)-N(1)	118.4(1)
C(18)-C(13)-N(1)	118.6(1)	C(15)-C(14)-C(13)	117.4(1)
C(15)-C(14)-C(19)	121.0(1)	C(13)-C(14)-C(19)	121.6(1)
C(16)-C(15)-C(14)	120.8(2)	C(16)-C(15)-H(15)	119.6
C(14)-C(15)-H(15)	119.6	C(17)-C(16)-C(15)	120.6(2)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7	C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(16)-C(17)-C(18)	121.2(2)	C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(18)-C(17)-H(17)	119.4	C(17)-C(18)-C(13)	117.0(2)
C(17)-C(18)-C(22)	121.6(1)	C(13)-C(18)-C(22)	121.3(1)
C(14)-C(19)-C(20)	110.6(1)	C(14)-C(19)-C(21)	111.8(2)
C(20)-C(19)-C(21)	111.5(1)	C(14)-C(19)-H(19)	107.6
C(20)-C(19)-H(19)	107.6	C(21)-C(19)-H(19)	107.6
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5

Angle	Value	Angle	Value
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(19)-C(21)-H(21A)	109.5	C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(18)-C(22)-C(23)	111.1(1)	C(18)-C(22)-C(24)	111.8(2)
C(23)-C(22)-C(24)	110.7(1)	C(18)-C(22)-H(22)	107.7
C(23)-C(22)-H(22)	107.7	C(24)-C(22)-H(22)	107.7
C(22)-C(23)-H(23A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(22)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(22)-C(24)-H(24A)	109.5	C(22)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(22)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(30)-C(25)-C(26)	122.4(1)	C(30)-C(25)-N(2)	118.4(1)
C(26)-C(25)-N(2)	119.2(1)	C(27)-C(26)-C(25)	117.2(1)
C(27)-C(26)-C(31)	121.1(1)	C(25)-C(26)-C(31)	121.6(1)
C(28)-C(27)-C(26)	121.2(1)	C(28)-C(27)-H(27)	119.4
C(26)-C(27)-H(27)	119.4	C(29)-C(28)-C(27)	120.4(1)
C(29)-C(28)-H(28)	119.8	C(27)-C(28)-H(28)	119.8
C(28)-C(29)-C(30)	121.2(1)	C(28)-C(29)-H(29)	119.4
C(30)-C(29)-H(29)	119.4	C(29)-C(30)-C(25)	117.2(1)
C(29)-C(30)-C(34)	118.7(1)	C(25)-C(30)-C(34)	124.0(1)
C(26)-C(31)-C(33)	113.3(1)	C(26)-C(31)-C(32)	110.4(1)
C(33)-C(31)-C(32)	108.8(1)	C(26)-C(31)-H(31)	108.1
C(33)-C(31)-H(31)	108.1	C(32)-C(31)-H(31)	108.1
C(31)-C(32)-H(32A)	109.5	C(31)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(31)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(31)-C(33)-H(33A)	109.5	C(31)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5	C(31)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(30)-C(34)-C(35)	113.7(1)	C(30)-C(34)-C(36)	110.1(1)
C(35)-C(34)-C(36)	108.4(1)	C(30)-C(34)-H(34)	108.1
C(35)-C(34)-H(34)	108.1	C(36)-C(34)-H(34)	108.1
C(34)-C(35)-H(35A)	109.5	C(34)-C(35)-H(35B)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5	C(34)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(34)-C(36)-H(36A)	109.5	C(34)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5	C(34)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh839

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	21(1)	19(1)	39(1)	-2(1)	10(1)	0(1)
N(1)	19(1)	22(1)	29(1)	-1(1)	7(1)	3(1)
N(2)	19(1)	20(1)	26(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(1)	17(1)	21(1)	23(1)	1(1)	6(1)	1(1)
C(2)	27(1)	22(1)	30(1)	-2(1)	9(1)	4(1)
C(3)	28(1)	20(1)	30(1)	-2(1)	8(1)	2(1)
C(4)	23(1)	17(1)	27(1)	1(1)	9(1)	0(1)
C(5)	28(1)	22(1)	26(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
C(6)	31(1)	27(1)	33(1)	-2(1)	16(1)	3(1)
C(7)	26(1)	28(1)	36(1)	2(1)	13(1)	4(1)
C(8)	25(1)	26(1)	27(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(9)	28(1)	19(1)	26(1)	1(1)	11(1)	0(1)
C(10)	39(1)	31(1)	29(1)	1(1)	15(1)	4(1)
C(11)	35(1)	38(1)	26(1)	-4(1)	8(1)	3(1)
C(12)	29(1)	56(1)	50(1)	0(1)	14(1)	14(1)
C(13)	17(1)	27(1)	33(1)	-5(1)	8(1)	1(1)
C(14)	26(1)	34(1)	38(1)	-5(1)	15(1)	-1(1)
C(15)	38(1)	52(1)	59(1)	-11(1)	30(1)	-12(1)
C(16)	29(1)	63(1)	72(1)	-29(1)	26(1)	-18(1)
C(17)	23(1)	61(1)	47(1)	-24(1)	9(1)	-4(1)
C(18)	20(1)	39(1)	35(1)	-9(1)	7(1)	5(1)
C(19)	31(1)	45(1)	35(1)	8(1)	15(1)	3(1)
C(20)	50(1)	49(1)	32(1)	1(1)	8(1)	5(1)
C(21)	64(1)	55(1)	69(1)	23(1)	36(1)	22(1)
C(22)	34(1)	48(1)	29(1)	-3(1)	5(1)	9(1)
C(23)	85(2)	45(1)	41(1)	-6(1)	11(1)	14(1)
C(24)	76(1)	52(1)	41(1)	-5(1)	25(1)	20(1)
C(25)	19(1)	20(1)	27(1)	2(1)	8(1)	-1(1)
C(26)	26(1)	23(1)	29(1)	4(1)	12(1)	-1(1)
C(27)	30(1)	39(1)	39(1)	3(1)	19(1)	-1(1)
C(28)	20(1)	52(1)	49(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
C(29)	23(1)	44(1)	35(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C(30)	22(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(31)	34(1)	31(1)	26(1)	5(1)	12(1)	2(1)
C(32)	73(1)	43(1)	39(1)	17(1)	23(1)	18(1)
C(33)	48(1)	49(1)	33(1)	1(1)	22(1)	1(1)
C(34)	27(1)	39(1)	30(1)	-7(1)	7(1)	0(1)
C(35)	44(1)	55(1)	28(1)	-5(1)	11(1)	-2(1)
C(36)	42(1)	43(1)	46(1)	-17(1)	3(1)	2(1)

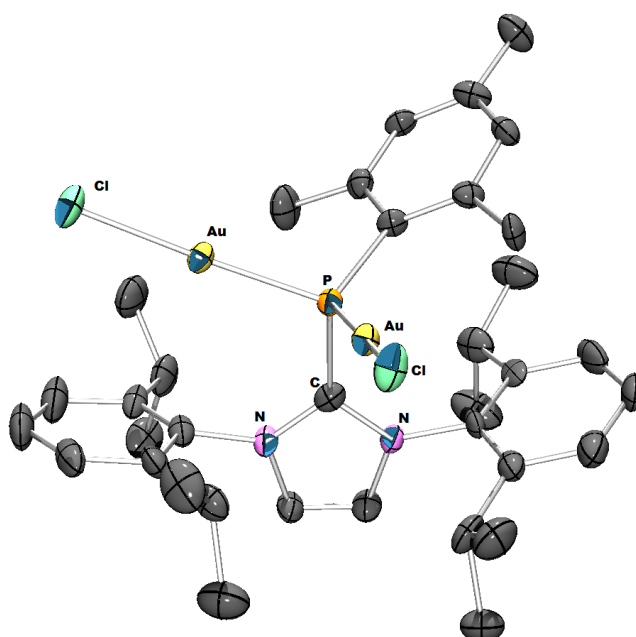
The anisotropic displacement factor exponent takes the form $2\pi i^2[h^2a *^2 U(11) + \dots + 2hka * b * U(12)]$

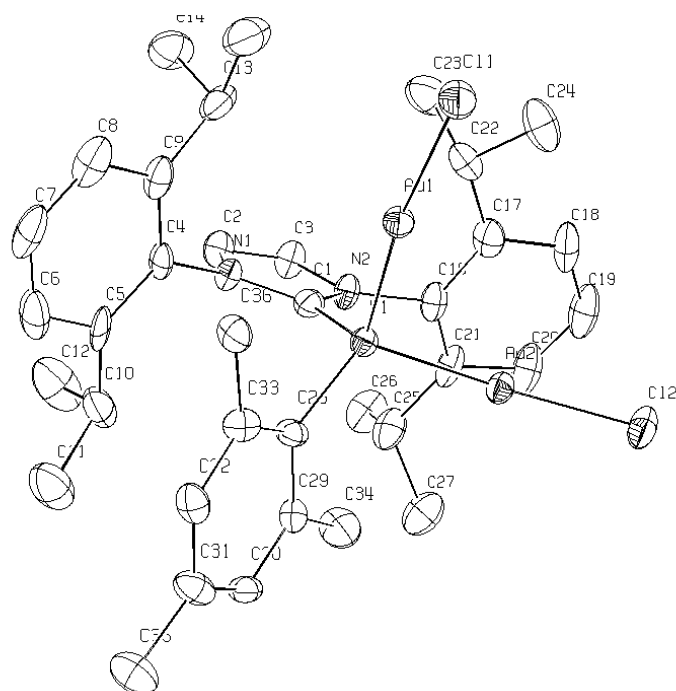
Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh839

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	1430	-4973	-2267	33
H(3)	-707	-5277	-2636	33
H(6)	-3106.0002	-642	-1647	35
H(8)	-4051	-1279	-3845	34
H(10A)	-2722	-1837	-4248	49
H(10B)	-1764	-2541	-3684	49
H(10C)	-1359	-1534	-3730	49
H(11A)	-1246	-961	-665	53
H(11B)	-235.0000	-743	-937	53
H(11C)	-475	-1756.0001	-776	53
H(12A)	-5626.9995	-867	-3403	70
H(12B)	-5021	105	-3234	70
H(12C)	-5161	-433	-2570	70
H(15)	3551	-2154	-2819	56
H(16)	5014	-2055	-1559	64
H(17)	4679	-2643	-575	56
H(19)	575	-3083	-3419	44
H(20A)	2423	-3392	-3884	71
H(20B)	1032	-3633	-4386	71
H(20C)	1808	-4156	-3602	71
H(21A)	451	-2036	-4356	90
H(21B)	1817	-1743	-3836	90
H(21C)	812	-1547	-3554	90
H(22)	1873	-3604	-802	48
H(23A)	4250	-4340	-147	95
H(23B)	3077	-4828	-775	95
H(23C)	3206	-4656	67	95
H(24A)	2733	-2292	-91	85
H(24B)	4021	-2771	305	85
H(24C)	2943	-3125	469	85
H(27)	-4108	-3341	-2113	41
H(28)	-5436	-3560	-3392	49
H(29)	-4740	-4037	-4251	44
H(31)	-1011	-3174	-1291	37
H(32A)	-813	-4746	-1309	78
H(32B)	-1896	-4877	-1086	78
H(32C)	-657	-4438	-485	78
H(33A)	-2913.9998	-3537	-881	63
H(33B)	-2630	-2558	-1091	63
H(33C)	-1664	-3059	-346	63

atom	x	y	z	U(eq)
H(34)	-1668.0001	-4235	-3897	41
H(35A)	-3111	-3260	-4831	66
H(35B)	-4059	-4066	-5116	66
H(35C)	-2854	-4124	-5220	66
H(36A)	-2459	-5590	-4562	74
H(36B)	-3604	-5506	-4395	74
H(36C)	-2296	-5669	-3704	74

Structure de 4.2





Compound	rh805
Molecular formula	$C_{36}H_{47}Au_2Cl_2N_2P_{15}CH_2Cl_2$
Molecular weight	1130.95
Crystal habit	Colorless Needle
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.04x0.03
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a(Å)	11.892(1)
b(Å)	36.178(1)
c(Å)	22.641(1)
a(°)	90.00
b(°)	121.083(3)
g(°)	90.00
V(Å ³)	8342.2(8)
Z	8
d(g.cm ⁻³)	1.801
F(000)	4376
m(cm ⁻¹)	7.413
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3488 min, 0.8082 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKa
l(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)

Scan mode	phi and omega scans
Maximum q	27.48
HKL ranges	-13 15 ; -46 45 ; -29 29
Reflections measured	59163
Unique data	18640
Rint	0.0539
Reflections used	15963
Criterion	I > 2s(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	797
Reflections / parameter	20
wR2	0.1074
R1	0.0465
Weights a, b	0.0376 ; 88.582
GoF	1.054
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.285(0.195) / -1.494(0.195)

Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for rh805

atom	x	y	z	U(eq)
Au(1)	7456(1)	298(1)	7464(1)	22(1)
Au(2)	4242(1)	591(1)	6702(1)	22(1)
Cl(1)	9422(2)	612(1)	7963(1)	33(1)
Cl(2)	3252(2)	1161(1)	6500(1)	34(1)
P(1)	5409(2)	68(1)	6900(1)	19(1)
N(1)	5652(6)	-579(2)	7707(3)	23(1)
N(2)	4561(6)	-138(2)	7831(3)	23(1)
C(1)	5166(7)	-235(2)	7484(4)	25(2)
C(2)	5312(8)	-703(2)	8177(4)	28(2)
C(3)	4649(8)	-429(2)	8254(4)	28(2)
C(4)	6543(7)	-784(2)	7564(4)	23(2)
C(5)	6000(10)	-1030(2)	7009(4)	31(2)
C(6)	6910(10)	-1204(3)	6876(5)	43(2)
C(7)	8260(10)	-1140(3)	7291(5)	44(2)
C(8)	8750(10)	-908(3)	7863(5)	44(2)
C(9)	7892(8)	-727(2)	8011(4)	31(2)
C(10)	4530(10)	-1128(2)	6616(4)	40(2)
C(11)	4100(10)	-1286(3)	5899(5)	57(3)
C(12)	4230(10)	-1410(3)	7016(6)	63(3)
C(13)	8448(8)	-494(2)	8660(4)	35(2)
C(14)	8730(10)	-749(3)	9289(4)	43(2)
C(15)	9700(10)	-290(3)	8838(5)	47(2)

atom	x	y	z	U(eq)
C(16)	3990(8)	223(2)	7859(4)	27(2)
C(17)	4884(8)	495(2)	8276(4)	32(2)
C(18)	4300(10)	818(2)	8332(5)	42(2)
C(19)	2960(10)	855(3)	8016(6)	48(3)
C(20)	2120(10)	572(3)	7621(6)	46(2)
C(21)	2628(8)	240(2)	7533(4)	30(2)
C(22)	6349(8)	447(2)	8657(4)	32(2)
C(23)	6850(10)	267(3)	9358(5)	51(3)
C(24)	7080(10)	808(3)	8719(6)	49(2)
C(25)	1675(8)	-71(3)	7111(5)	39(2)
C(26)	1110(10)	-247(3)	7522(5)	45(2)
C(27)	550(10)	68(3)	6420(5)	49(2)
C(28)	4910(7)	-203(2)	6108(3)	22(1)
C(29)	3560(7)	-255(2)	5634(4)	25(2)
C(30)	3160(7)	-427(2)	5011(4)	25(2)
C(31)	4048(8)	-545(2)	4826(4)	30(2)
C(32)	5373(8)	-489(2)	5295(4)	27(2)
C(33)	5834(7)	-321(2)	5924(4)	24(2)
C(34)	2502(8)	-141(3)	5773(5)	41(2)
C(35)	3590(10)	-752(3)	4158(4)	39(2)
C(36)	7312(7)	-278(2)	6381(4)	26(2)
Au(3)	4104(1)	-2894(1)	3425(1)	23(1)
Au(4)	1789(1)	-2738(1)	1686(1)	28(1)
Cl(3)	5854(2)	-3289(1)	4036(1)	40(1)
Cl(4)	1537(3)	-2909(1)	646(1)	54(1)
P(2)	2228(2)	-2583(1)	2746(1)	21(1)
N(3)	3707(5)	-1912(2)	3086(3)	22(1)
N(4)	1639(5)	-1801(2)	2576(3)	18(1)
C(37)	2516(6)	-2081(2)	2818(3)	17(1)
C(38)	3558(7)	-1536(2)	3007(4)	25(2)
C(39)	2271(7)	-1465(2)	2686(4)	24(2)
C(40)	5022(7)	-2077(2)	3407(4)	25(2)
C(41)	5474(8)	-2193(2)	2974(5)	32(2)
C(42)	6792(8)	-2310(2)	3300(5)	41(2)
C(43)	7603(8)	-2297(3)	4032(6)	52(3)
C(44)	7110(8)	-2177(3)	4427(5)	43(2)
C(45)	5811(7)	-2063(2)	4125(4)	33(2)
C(46)	4616(8)	-2181(3)	2191(4)	36(2)
C(47)	4610(10)	-1802(3)	1899(5)	42(2)
C(48)	4970(10)	-2478(3)	1830(6)	57(3)
C(49)	5365(8)	-1910(3)	4591(4)	37(2)
C(50)	5660(10)	-2185(3)	5175(5)	55(3)
C(51)	6000(10)	-1540(3)	4896(5)	54(3)

atom	x	y	z	U(eq)
C(52)	201(6)	-1823(2)	2211(4)	22(1)
C(53)	-396(7)	-1785(2)	2605(3)	23(1)
C(54)	-1747(7)	-1810(2)	2256(4)	31(2)
C(55)	-2468(7)	-1845(2)	1546(4)	32(2)
C(56)	-1865(8)	-1860(2)	1162(4)	32(2)
C(57)	-497(7)	-1849(2)	1490(4)	23(1)
C(58)	401(7)	-1698(2)	3370(4)	26(2)
C(59)	420(10)	-1278(3)	3479(5)	43(2)
C(60)	-140(10)	-1886(3)	3779(4)	40(2)
C(61)	168(7)	-1842(2)	1063(4)	28(2)
C(62)	170(10)	-1442(3)	822(5)	44(2)
C(63)	-502(8)	-2099(3)	444(4)	36(2)
C(64)	972(7)	-2690(2)	2980(4)	23(2)
C(65)	-282(8)	-2821(2)	2486(4)	29(2)
C(66)	-1076(7)	-2965(2)	2712(4)	32(2)
C(67)	-684(8)	-2997(2)	3397(5)	34(2)
C(68)	524(8)	-2857(2)	3874(4)	33(2)
C(69)	1357(7)	-2693(2)	3682(4)	28(2)
C(70)	-840(10)	-2824(3)	1718(4)	46(3)
C(71)	-1540(10)	-3199(3)	3612(5)	47(2)
C(72)	2639(7)	-2538(3)	4257(4)	33(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Bond lengths (Å) and angles (°) for rh805

Bond	Length	Bond	Length
Au(1)-P(1)	2.245(2)	Au(1)-Cl(1)	2.303(2)
Au(2)-P(1)	2.253(2)	Au(2)-Cl(2)	2.299(2)
P(1)-C(1)	1.852(8)	P(1)-C(28)	1.852(7)
N(1)-C(1)	1.36(1)	N(1)-C(2)	1.39(1)
N(1)-C(4)	1.46(1)	N(2)-C(1)	1.36(1)
N(2)-C(3)	1.39(1)	N(2)-C(16)	1.49(1)
C(2)-C(3)	1.33(1)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.40(1)
C(4)-C(9)	1.40(1)	C(5)-C(6)	1.41(1)
C(5)-C(10)	1.54(1)	C(6)-C(7)	1.40(1)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.39(1)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(9)	1.39(1)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(13)	1.52(1)
C(10)-C(12)	1.52(1)	C(10)-C(11)	1.54(1)
C(10)-H(10)	1.0000	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800

Bond	Length	Bond	Length
C(12)-H(12C)	0.9800	C(13)-C(15)	1.52(1)
C(13)-C(14)	1.58(1)	C(13)-H(13)	1.0000
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(21)	1.39(1)	C(16)-C(17)	1.40(1)
C(17)-C(18)	1.40(1)	C(17)-C(22)	1.50(1)
C(18)-C(19)	1.38(1)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.39(1)	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.40(1)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(25)	1.53(1)	C(22)-C(23)	1.52(1)
C(22)-C(24)	1.53(1)	C(22)-H(22)	1.0000
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800	C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-C(27)	1.52(1)	C(25)-C(26)	1.54(1)
C(25)-H(25)	1.0000	C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800	C(28)-C(29)	1.41(1)
C(28)-C(33)	1.43(1)	C(29)-C(30)	1.38(1)
C(29)-C(34)	1.50(1)	C(30)-C(31)	1.39(1)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.39(1)
C(31)-C(35)	1.51(1)	C(32)-C(33)	1.38(1)
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-C(36)	1.52(1)
C(34)-H(34A)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9800
C(34)-H(34C)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-H(36A)	0.9800	C(36)-H(36B)	0.9800
C(36)-H(36C)	0.9800	Au(3)-P(2)	2.250(2)
Au(3)-Cl(3)	2.305(2)	Au(4)-P(2)	2.250(2)
Au(4)-Cl(4)	2.297(2)	P(2)-C(37)	1.843(7)
P(2)-C(64)	1.864(7)	N(3)-C(37)	1.36(1)
N(3)-C(38)	1.37(1)	N(3)-C(40)	1.47(1)
N(4)-C(37)	1.35(1)	N(4)-C(39)	1.38(1)
N(4)-C(52)	1.468(8)	C(38)-C(39)	1.34(1)
C(38)-H(38)	0.9500	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(45)	1.40(1)	C(40)-C(41)	1.40(1)
C(41)-C(42)	1.41(1)	C(41)-C(46)	1.52(1)
C(42)-C(43)	1.42(1)	C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.37(1)	C(43)-H(43)	0.9500
C(44)-C(45)	1.39(1)	C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(49)	1.51(1)	C(46)-C(47)	1.52(1)

Bond	Length	Bond	Length
C(46)-C(48)	1.54(1)	C(46)-H(46)	1.0000
C(47)-H(47A)	0.9800	C(47)-H(47B)	0.9800
C(47)-H(47C)	0.9800	C(48)-H(48A)	0.9800
C(48)-H(48B)	0.9800	C(48)-H(48C)	0.9800
C(49)-C(51)	1.52(1)	C(49)-C(50)	1.54(1)
C(49)-H(49)	1.0000	C(50)-H(50A)	0.9800
C(50)-H(50B)	0.9800	C(50)-H(50C)	0.9800
C(51)-H(51A)	0.9800	C(51)-H(51B)	0.9800
C(51)-H(51C)	0.9800	C(52)-C(57)	1.40(1)
C(52)-C(53)	1.40(1)	C(53)-C(54)	1.38(1)
C(53)-C(58)	1.52(1)	C(54)-C(55)	1.38(1)
C(54)-H(54)	0.9500	C(55)-C(56)	1.38(1)
C(55)-H(55)	0.9500	C(56)-C(57)	1.40(1)
C(56)-H(56)	0.9500	C(57)-C(61)	1.53(1)
C(58)-C(59)	1.54(1)	C(58)-C(60)	1.54(1)
C(58)-H(58)	1.0000	C(59)-H(59A)	0.9800
C(59)-H(59B)	0.9800	C(59)-H(59C)	0.9800
C(60)-H(60A)	0.9800	C(60)-H(60B)	0.9800
C(60)-H(60C)	0.9800	C(61)-C(63)	1.52(1)
C(61)-C(62)	1.55(1)	C(61)-H(61)	1.0000
C(62)-H(62A)	0.9800	C(62)-H(62B)	0.9800
C(62)-H(62C)	0.9800	C(63)-H(63A)	0.9800
C(63)-H(63B)	0.9800	C(63)-H(63C)	0.9800
C(64)-C(65)	1.41(1)	C(64)-C(69)	1.41(1)
C(65)-C(66)	1.39(1)	C(65)-C(70)	1.51(1)
C(66)-C(67)	1.37(1)	C(66)-H(66)	0.9500
C(67)-C(68)	1.37(1)	C(67)-C(71)	1.52(1)
C(68)-C(69)	1.40(1)	C(68)-H(68)	0.9500
C(69)-C(72)	1.51(1)	C(70)-H(70A)	0.9800
C(70)-H(70B)	0.9800	C(70)-H(70C)	0.9800
C(71)-H(71A)	0.9800	C(71)-H(71B)	0.9800
C(71)-H(71C)	0.9800	C(72)-H(72A)	0.9800
C(72)-H(72B)	0.9800	C(72)-H(72C)	0.9800

Angle	Value	Angle	Value
P(1)-Au(1)-Cl(1)	171.87(7)	P(1)-Au(2)-Cl(2)	173.27(7)
C(1)-P(1)-C(28)	106.7(3)	C(1)-P(1)-Au(1)	109.7(2)
C(28)-P(1)-Au(1)	117.3(2)	C(1)-P(1)-Au(2)	109.4(2)
C(28)-P(1)-Au(2)	113.3(2)	Au(1)-P(1)-Au(2)	100.17(7)
C(1)-N(1)-C(2)	110.1(6)	C(1)-N(1)-C(4)	126.9(6)
C(2)-N(1)-C(4)	122.5(6)	C(1)-N(2)-C(3)	109.1(6)
C(1)-N(2)-C(16)	129.9(6)	C(3)-N(2)-C(16)	120.7(6)

Angle	Value	Angle	Value
N(1)-C(1)-N(2)	105.8(6)	N(1)-C(1)-P(1)	128.0(6)
N(2)-C(1)-P(1)	125.8(6)	C(3)-C(2)-N(1)	106.6(7)
C(3)-C(2)-H(2)	126.7	N(1)-C(2)-H(2)	126.7
C(2)-C(3)-N(2)	108.3(6)	C(2)-C(3)-H(3)	125.9
N(2)-C(3)-H(3)	125.9	C(5)-C(4)-C(9)	124.5(7)
C(5)-C(4)-N(1)	118.3(7)	C(9)-C(4)-N(1)	117.1(6)
C(4)-C(5)-C(6)	115.4(8)	C(4)-C(5)-C(10)	121.5(7)
C(6)-C(5)-C(10)	122.8(8)	C(7)-C(6)-C(5)	121.5(8)
C(7)-C(6)-H(6)	119.2	C(5)-C(6)-H(6)	119.2
C(8)-C(7)-C(6)	120.4(8)	C(8)-C(7)-H(7)	119.8
C(6)-C(7)-H(7)	119.8	C(9)-C(8)-C(7)	120(1)
C(9)-C(8)-H(8)	119.9	C(7)-C(8)-H(8)	119.9
C(8)-C(9)-C(4)	117.6(8)	C(8)-C(9)-C(13)	119.3(8)
C(4)-C(9)-C(13)	123.1(7)	C(12)-C(10)-C(11)	109.0(8)
C(12)-C(10)-C(5)	110.9(8)	C(11)-C(10)-C(5)	111.0(8)
C(12)-C(10)-H(10)	108.7	C(11)-C(10)-H(10)	108.7
C(5)-C(10)-H(10)	108.7	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(9)-C(13)-C(15)	113.9(8)
C(9)-C(13)-C(14)	109.4(7)	C(15)-C(13)-C(14)	108.8(7)
C(9)-C(13)-H(13)	108.2	C(15)-C(13)-H(13)	108.2
C(14)-C(13)-H(13)	108.2	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
C(13)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(13)-C(15)-H(15A)	109.5
C(13)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(13)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(21)-C(16)-C(17)	126.6(7)
C(21)-C(16)-N(2)	116.7(7)	C(17)-C(16)-N(2)	116.2(7)
C(16)-C(17)-C(18)	114.2(8)	C(16)-C(17)-C(22)	123.9(7)
C(18)-C(17)-C(22)	121.8(8)	C(19)-C(18)-C(17)	122(1)
C(19)-C(18)-H(18)	119.0	C(17)-C(18)-H(18)	119.0
C(18)-C(19)-C(20)	121.0(8)	C(18)-C(19)-H(19)	119.5
C(20)-C(19)-H(19)	119.5	C(19)-C(20)-C(21)	121(1)
C(19)-C(20)-H(20)	119.7	C(21)-C(20)-H(20)	119.7
C(16)-C(21)-C(20)	115.6(8)	C(16)-C(21)-C(25)	125.5(7)
C(20)-C(21)-C(25)	118.9(8)	C(17)-C(22)-C(23)	111.1(7)
C(17)-C(22)-C(24)	112.9(8)	C(23)-C(22)-C(24)	111.6(8)
C(17)-C(22)-H(22)	107.0	C(23)-C(22)-H(22)	107.0

Angle	Value	Angle	Value
C(24)-C(22)-H(22)	107.0	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(22)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(22)-C(24)-H(24A)	109.5
C(22)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(22)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(27)-C(25)-C(21)	111.9(8)
C(27)-C(25)-C(26)	109.3(7)	C(21)-C(25)-C(26)	110.0(8)
C(27)-C(25)-H(25)	108.5	C(21)-C(25)-H(25)	108.5
C(26)-C(25)-H(25)	108.5	C(25)-C(26)-H(26A)	109.5
C(25)-C(26)-H(26B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(25)-C(26)-H(26C)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(25)-C(27)-H(27A)	109.5
C(25)-C(27)-H(27B)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(25)-C(27)-H(27C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(29)-C(28)-C(33)	119.0(6)
C(29)-C(28)-P(1)	118.5(5)	C(33)-C(28)-P(1)	122.0(5)
C(30)-C(29)-C(28)	119.5(7)	C(30)-C(29)-C(34)	116.9(7)
C(28)-C(29)-C(34)	123.5(7)	C(29)-C(30)-C(31)	122.1(7)
C(29)-C(30)-H(30)	118.9	C(31)-C(30)-H(30)	118.9
C(32)-C(31)-C(30)	117.7(7)	C(32)-C(31)-C(35)	121.2(7)
C(30)-C(31)-C(35)	121.0(7)	C(33)-C(32)-C(31)	123.0(7)
C(33)-C(32)-H(32)	118.5	C(31)-C(32)-H(32)	118.5
C(32)-C(33)-C(28)	118.6(7)	C(32)-C(33)-C(36)	116.9(6)
C(28)-C(33)-C(36)	124.5(6)	C(29)-C(34)-H(34A)	109.5
C(29)-C(34)-H(34B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(29)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	C(31)-C(35)-H(35A)	109.5
C(31)-C(35)-H(35B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(31)-C(35)-H(35C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5	C(33)-C(36)-H(36A)	109.5
C(33)-C(36)-H(36B)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(33)-C(36)-H(36C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5	P(2)-Au(3)-Cl(3)	171.54(8)
P(2)-Au(4)-Cl(4)	174.90(8)	C(37)-P(2)-C(64)	108.6(3)
C(37)-P(2)-Au(4)	105.6(2)	C(64)-P(2)-Au(4)	118.3(2)
C(37)-P(2)-Au(3)	111.0(2)	C(64)-P(2)-Au(3)	111.1(2)
Au(4)-P(2)-Au(3)	101.90(8)	C(37)-N(3)-C(38)	110.5(6)
C(37)-N(3)-C(40)	129.4(6)	C(38)-N(3)-C(40)	120.1(6)
C(37)-N(4)-C(39)	110.5(5)	C(37)-N(4)-C(52)	128.4(6)
C(39)-N(4)-C(52)	121.0(6)	N(4)-C(37)-N(3)	104.7(6)
N(4)-C(37)-P(2)	129.3(5)	N(3)-C(37)-P(2)	125.7(5)
C(39)-C(38)-N(3)	107.2(6)	C(39)-C(38)-H(38)	126.4

Angle	Value	Angle	Value
N(3)-C(38)-H(38)	126.4	C(38)-C(39)-N(4)	107.0(7)
C(38)-C(39)-H(39)	126.5	N(4)-C(39)-H(39)	126.5
C(45)-C(40)-C(41)	123.7(7)	C(45)-C(40)-N(3)	117.7(7)
C(41)-C(40)-N(3)	118.0(6)	C(40)-C(41)-C(42)	116.5(8)
C(40)-C(41)-C(46)	122.5(7)	C(42)-C(41)-C(46)	120.9(8)
C(41)-C(42)-C(43)	120(1)	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
C(43)-C(42)-H(42)	119.9	C(44)-C(43)-C(42)	120.6(8)
C(44)-C(43)-H(43)	119.7	C(42)-C(43)-H(43)	119.7
C(43)-C(44)-C(45)	121(1)	C(43)-C(44)-H(44)	119.5
C(45)-C(44)-H(44)	119.5	C(44)-C(45)-C(40)	118.0(8)
C(44)-C(45)-C(49)	117.9(7)	C(40)-C(45)-C(49)	124.0(7)
C(47)-C(46)-C(41)	112.5(7)	C(47)-C(46)-C(48)	109.9(8)
C(41)-C(46)-C(48)	113.4(8)	C(47)-C(46)-H(46)	106.9
C(41)-C(46)-H(46)	106.9	C(48)-C(46)-H(46)	106.9
C(46)-C(47)-H(47A)	109.5	C(46)-C(47)-H(47B)	109.5
H(47A)-C(47)-H(47B)	109.5	C(46)-C(47)-H(47C)	109.5
H(47A)-C(47)-H(47C)	109.5	H(47B)-C(47)-H(47C)	109.5
C(46)-C(48)-H(48A)	109.5	C(46)-C(48)-H(48B)	109.5
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5	C(46)-C(48)-H(48C)	109.5
H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5	H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5
C(45)-C(49)-C(51)	111.7(7)	C(45)-C(49)-C(50)	111(1)
C(51)-C(49)-C(50)	109.9(8)	C(45)-C(49)-H(49)	108.1
C(51)-C(49)-H(49)	108.1	C(50)-C(49)-H(49)	108.1
C(49)-C(50)-H(50A)	109.5	C(49)-C(50)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(49)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(49)-C(51)-H(51A)	109.5	C(49)-C(51)-H(51B)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5	C(49)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5	H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5
C(57)-C(52)-C(53)	123.8(6)	C(57)-C(52)-N(4)	118.5(6)
C(53)-C(52)-N(4)	117.4(6)	C(54)-C(53)-C(52)	116.8(6)
C(54)-C(53)-C(58)	121.6(6)	C(52)-C(53)-C(58)	121.5(6)
C(53)-C(54)-C(55)	120.8(7)	C(53)-C(54)-H(54)	119.6
C(55)-C(54)-H(54)	119.6	C(54)-C(55)-C(56)	121.5(7)
C(54)-C(55)-H(55)	119.3	C(56)-C(55)-H(55)	119.3
C(55)-C(56)-C(57)	120.3(7)	C(55)-C(56)-H(56)	119.8
C(57)-C(56)-H(56)	119.8	C(56)-C(57)-C(52)	116.6(6)
C(56)-C(57)-C(61)	120.3(6)	C(52)-C(57)-C(61)	123.0(6)
C(53)-C(58)-C(59)	109.7(7)	C(53)-C(58)-C(60)	112.7(7)
C(59)-C(58)-C(60)	108.6(7)	C(53)-C(58)-H(58)	108.6
C(59)-C(58)-H(58)	108.6	C(60)-C(58)-H(58)	108.6
C(58)-C(59)-H(59A)	109.5	C(58)-C(59)-H(59B)	109.5
H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	C(58)-C(59)-H(59C)	109.5

Angle	Value	Angle	Value
H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5
C(58)-C(60)-H(60A)	109.5	C(58)-C(60)-H(60B)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60B)	109.5	C(58)-C(60)-H(60C)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60C)	109.5	H(60B)-C(60)-H(60C)	109.5
C(63)-C(61)-C(57)	112.1(6)	C(63)-C(61)-C(62)	110.0(7)
C(57)-C(61)-C(62)	109.5(7)	C(63)-C(61)-H(61)	108.4
C(57)-C(61)-H(61)	108.4	C(62)-C(61)-H(61)	108.4
C(61)-C(62)-H(62A)	109.5	C(61)-C(62)-H(62B)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	C(61)-C(62)-H(62C)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5
C(61)-C(63)-H(63A)	109.5	C(61)-C(63)-H(63B)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5	C(61)-C(63)-H(63C)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5	H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5
C(65)-C(64)-C(69)	119.2(7)	C(65)-C(64)-P(2)	121.3(6)
C(69)-C(64)-P(2)	118.8(5)	C(66)-C(65)-C(64)	118.5(7)
C(66)-C(65)-C(70)	116.3(7)	C(64)-C(65)-C(70)	125.3(7)
C(67)-C(66)-C(65)	123.3(7)	C(67)-C(66)-H(66)	118.3
C(65)-C(66)-H(66)	118.3	C(68)-C(67)-C(66)	117.7(7)
C(68)-C(67)-C(71)	121.7(8)	C(66)-C(67)-C(71)	120.5(8)
C(67)-C(68)-C(69)	122.1(8)	C(67)-C(68)-H(68)	118.9
C(69)-C(68)-H(68)	118.9	C(68)-C(69)-C(64)	118.9(7)
C(68)-C(69)-C(72)	116.7(7)	C(64)-C(69)-C(72)	124.3(7)
C(65)-C(70)-H(70A)	109.5	C(65)-C(70)-H(70B)	109.5
H(70A)-C(70)-H(70B)	109.5	C(65)-C(70)-H(70C)	109.5
H(70A)-C(70)-H(70C)	109.5	H(70B)-C(70)-H(70C)	109.5
C(67)-C(71)-H(71A)	109.5	C(67)-C(71)-H(71B)	109.5
H(71A)-C(71)-H(71B)	109.5	C(67)-C(71)-H(71C)	109.5
H(71A)-C(71)-H(71C)	109.5	H(71B)-C(71)-H(71C)	109.5
C(69)-C(72)-H(72A)	109.5	C(69)-C(72)-H(72B)	109.5
H(72A)-C(72)-H(72B)	109.5	C(69)-C(72)-H(72C)	109.5
H(72A)-C(72)-H(72C)	109.5	H(72B)-C(72)-H(72C)	109.5

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh805

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au(1)	20(1)	21(1)	24(1)	0(1)	11(1)	-1(1)
Au(2)	21(1)	19(1)	26(1)	4(1)	12(1)	1(1)
Cl(1)	20(1)	28(1)	46(1)	-3(1)	14(1)	-3(1)
Cl(2)	31(1)	22(1)	50(1)	9(1)	21(1)	7(1)
P(1)	19(1)	18(1)	21(1)	2(1)	11(1)	0(1)
N(1)	24(3)	20(3)	25(3)	4(2)	14(2)	5(2)
N(2)	27(3)	18(3)	32(3)	6(2)	21(3)	3(2)
C(1)	22(3)	22(4)	24(3)	1(3)	8(3)	-3(3)

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	32(4)	24(4)	35(4)	5(3)	22(3)	0(3)
C(3)	35(4)	27(4)	34(4)	7(3)	26(4)	5(3)
C(4)	34(4)	18(4)	26(3)	0(3)	22(3)	8(3)
C(5)	58(5)	12(4)	34(4)	13(3)	31(4)	15(3)
C(6)	75(7)	27(5)	39(5)	-1(4)	38(5)	13(4)
C(7)	58(6)	40(6)	50(5)	17(4)	39(5)	31(5)
C(8)	53(6)	41(5)	48(5)	17(4)	34(5)	21(4)
C(9)	45(5)	23(4)	33(4)	9(3)	27(4)	11(3)
C(10)	59(6)	24(5)	36(4)	-6(4)	24(4)	-7(4)
C(11)	90(8)	43(6)	37(5)	-5(4)	33(6)	-9(6)
C(12)	100(10)	49(7)	58(6)	-9(5)	54(7)	-29(6)
C(13)	23(4)	34(5)	40(5)	10(4)	11(3)	10(3)
C(14)	48(5)	50(6)	29(4)	6(4)	17(4)	0(4)
C(15)	34(5)	52(6)	44(5)	9(4)	11(4)	5(4)
C(16)	40(4)	20(4)	35(4)	7(3)	29(4)	5(3)
C(17)	46(5)	30(4)	30(4)	-1(3)	27(4)	6(4)
C(18)	81(7)	19(4)	47(5)	6(4)	48(5)	9(4)
C(19)	71(7)	32(5)	71(7)	12(5)	57(6)	21(5)
C(20)	57(6)	31(5)	73(7)	14(5)	51(6)	16(4)
C(21)	38(4)	25(4)	45(5)	16(3)	34(4)	11(3)
C(22)	40(4)	27(4)	33(4)	-9(3)	22(4)	-10(3)
C(23)	60(6)	53(7)	35(5)	-4(4)	20(5)	-16(5)
C(24)	64(6)	30(5)	67(6)	-9(5)	44(6)	-19(4)
C(25)	29(4)	36(5)	57(5)	8(4)	27(4)	9(4)
C(26)	33(4)	50(6)	63(6)	13(5)	33(4)	-2(4)
C(27)	36(5)	55(7)	59(6)	12(5)	26(5)	17(4)
C(28)	19(3)	22(4)	19(3)	-1(3)	6(3)	-5(3)
C(29)	28(4)	19(4)	27(4)	0(3)	14(3)	1(3)
C(30)	21(3)	25(4)	19(3)	1(3)	4(3)	-4(3)
C(31)	38(4)	32(5)	21(3)	-3(3)	15(3)	-12(3)
C(32)	39(4)	24(4)	27(4)	-2(3)	23(3)	-1(3)
C(33)	24(3)	29(4)	22(3)	3(3)	13(3)	-3(3)
C(34)	23(4)	48(6)	50(5)	-9(4)	17(4)	0(4)
C(35)	40(5)	49(6)	34(4)	-13(4)	23(4)	-10(4)
C(36)	22(3)	29(4)	32(4)	-8(3)	17(3)	1(3)
Au(3)	22(1)	22(1)	26(1)	4(1)	12(1)	1(1)
Au(4)	34(1)	25(1)	22(1)	-3(1)	12(1)	1(1)
Cl(3)	30(1)	34(1)	50(1)	13(1)	18(1)	10(1)
Cl(4)	68(2)	59(2)	29(1)	-10(1)	21(1)	10(1)
P(2)	19(1)	21(1)	20(1)	1(1)	8(1)	-2(1)
N(3)	18(3)	23(3)	21(3)	0(2)	8(2)	2(2)
N(4)	13(2)	21(3)	17(3)	0(2)	6(2)	0(2)
C(37)	23(3)	15(3)	16(3)	-1(2)	11(3)	0(3)

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(38)	24(3)	25(4)	25(4)	-6(3)	11(3)	-5(3)
C(39)	20(3)	24(4)	26(3)	2(3)	11(3)	1(3)
C(40)	16(3)	25(4)	29(4)	10(3)	8(3)	4(3)
C(41)	33(4)	20(4)	49(5)	7(3)	25(4)	4(3)
C(42)	36(5)	29(5)	66(6)	16(4)	33(5)	7(4)
C(43)	20(4)	48(6)	77(7)	30(5)	16(4)	11(4)
C(44)	25(4)	46(6)	42(5)	23(4)	6(4)	6(4)
C(45)	17(3)	36(5)	31(4)	9(3)	2(3)	-8(3)
C(46)	36(4)	41(5)	41(5)	-7(4)	27(4)	-6(4)
C(47)	35(5)	50(6)	38(5)	3(4)	17(4)	-1(4)
C(48)	76(8)	44(6)	80(8)	-22(6)	61(7)	-17(5)
C(49)	27(4)	55(6)	21(4)	2(4)	8(3)	-12(4)
C(50)	37(5)	79(8)	32(5)	21(5)	5(4)	-14(5)
C(51)	54(6)	72(8)	40(5)	-20(5)	28(5)	-22(5)
C(52)	15(3)	25(4)	23(3)	2(3)	8(3)	-1(3)
C(53)	23(3)	25(4)	20(3)	3(3)	11(3)	1(3)
C(54)	22(4)	40(5)	37(4)	11(4)	21(3)	8(3)
C(55)	22(4)	37(5)	31(4)	4(3)	10(3)	-1(3)
C(56)	28(4)	37(5)	26(4)	1(3)	11(3)	-5(3)
C(57)	22(3)	22(4)	24(3)	-3(3)	12(3)	0(3)
C(58)	24(3)	28(4)	29(4)	5(3)	15(3)	1(3)
C(59)	49(5)	45(6)	43(5)	-11(4)	29(4)	-8(4)
C(60)	40(5)	57(6)	31(4)	18(4)	24(4)	11(4)
C(61)	25(4)	36(5)	21(3)	0(3)	11(3)	-2(3)
C(62)	64(6)	39(5)	41(5)	-2(4)	36(5)	-14(4)
C(63)	37(4)	42(5)	23(4)	-10(3)	12(3)	-8(4)
C(64)	18(3)	18(4)	23(3)	7(3)	3(3)	0(3)
C(65)	29(4)	26(4)	27(4)	4(3)	11(3)	-2(3)
C(66)	20(4)	20(4)	48(5)	-3(3)	11(3)	-6(3)
C(67)	38(4)	24(4)	48(5)	-9(4)	28(4)	-4(3)
C(68)	42(5)	30(5)	39(4)	-7(4)	30(4)	-4(4)
C(69)	28(4)	35(5)	21(3)	-4(3)	14(3)	-3(3)
C(70)	35(5)	65(7)	22(4)	7(4)	3(3)	-26(4)
C(71)	45(5)	50(6)	68(6)	-13(5)	46(5)	-15(4)
C(72)	24(4)	46(5)	30(4)	-10(4)	14(3)	-8(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form $2\pi i^2[h^2a^*^2U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rh805

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	5513	-937	8400	34

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	4297	-432	8547	34
H(6)	6600	-1367	6494	51
H(7)	8848	-1256	7183	53
H(8)	9668	-873.9999	8153	52
H(10)	4019	-898	6558	48
H(11A)	4467	-1534	5949	85
H(11B)	4411	-1125	5666	85
H(11C)	3137	-1298.9999	5626	85
H(12A)	3292	-1471	6754	94
H(12B)	4457	-1305	7464	94
H(12C)	4747	-1634	7088	94
H(13)	7772	-307	8591	42
H(14A)	7901	-856.0001	9206	65
H(14B)	9125	-601	9712	65
H(14C)	9330	-948	9339	65
H(15A)	10401	-469	8945	71
H(15B)	9968	-131	9240	71
H(15C)	9548	-137	8445	71
H(18)	4846	1018	8597	50
H(19)	2599	1078	8070	58
H(20)	1200	602	7409	55
H(22)	6547	272	8380	38
H(23A)	6748	441	9661	77
H(23B)	7779	204	9564	77
H(23C)	6342	43	9301	77
H(24A)	6688	926	8266	73
H(24B)	8007	753	8891	73
H(24C)	7014	974	9041	73
H(25)	2169	-264	7022	46
H(26A)	1824	-345	7957	67
H(26B)	508	-448.0000	7252	67
H(26C)	626	-59.0000	7616	67
H(27A)	-4	236	6499	74
H(27B)	26	-143	6143	74
H(27C)	910	199	6175	74
H(30)	2249	-466	4700	29
H(32)	5991	-570	5176	32
H(34A)	2443	129	5766	61
H(34B)	2715	-234	6226	61
H(34C)	1659	-244	5416	61
H(35A)	4248	-727	4023	59
H(35B)	2754	-648	3796	59
H(35C)	3471	-1013	4223	59

atom	x	y	z	U(eq)
H(36A)	7746	-421	6188	39
H(36B)	7597	-368	6846	39
H(36C)	7547	-16	6404	39
H(38)	4242	-1359	3153	30
H(39)	1868	-1229	2558	29
H(42)	7141	-2397	3031	49
H(43)	8495	-2373	4248	63
H(44)	7663	-2173	4914	52
H(46)	3696	-2233	2073	43
H(47A)	4309	-1617	2105	62
H(47B)	4008	-1805	1398	62
H(47C)	5493	-1740	2006	62
H(48A)	5755	-2399	1821	86
H(48B)	4240	-2511	1356	86
H(48C)	5158	-2712	2081	86
H(49)	4393	-1872	4309	44
H(50A)	5407	-2435	4984	83
H(50B)	5161	-2115	5392	83
H(50C)	6602	-2180	5521	83
H(51A)	6950	-1573	5199	80
H(51B)	5633	-1438	5162	80
H(51C)	5830	-1368	4523	80
H(54)	-2187	-1804	2506	37
H(55)	-3398.9998	-1858	1316	38
H(56)	-2384	-1879.0001	674	38
H(58)	1323	-1784	3556	32
H(59A)	732	-1153	3204	65
H(59B)	1015	-1221	3968	65
H(59C)	-465	-1192	3334	65
H(60A)	-994	-1777	3651	60
H(60B)	471	-1851	4274	60
H(60C)	-258	-2151	3673	60
H(61)	1099	-1923.9999	1365	33
H(62A)	-735	-1357	526	66
H(62B)	625	-1436	564	66
H(62C)	627	-1279	1225	66
H(63A)	-625	-2343	592	53
H(63B)	47	-2124	239	53
H(63C)	-1358	-1997	100	53
H(66)	-1934	-3046	2377	39
H(68)	804	-2870.9998	4349	40
H(70A)	-1798	-2857	1479	70
H(70B)	-456	-3028	1597	70

C. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

atom	x	y	z	U(eq)
H(70C)	-643	-2590	1576	70
H(71A)	-1615.0001	-3459	3479	70
H(71B)	-2416	-3086	3383	70
H(71C)	-1141	-3180	4113	70
H(72A)	2606	-2521	4680	50
H(72B)	2778	-2291	4128	50
H(72C)	3362	-2700	4336	50

Annexe D

Structures Calculées

Contents

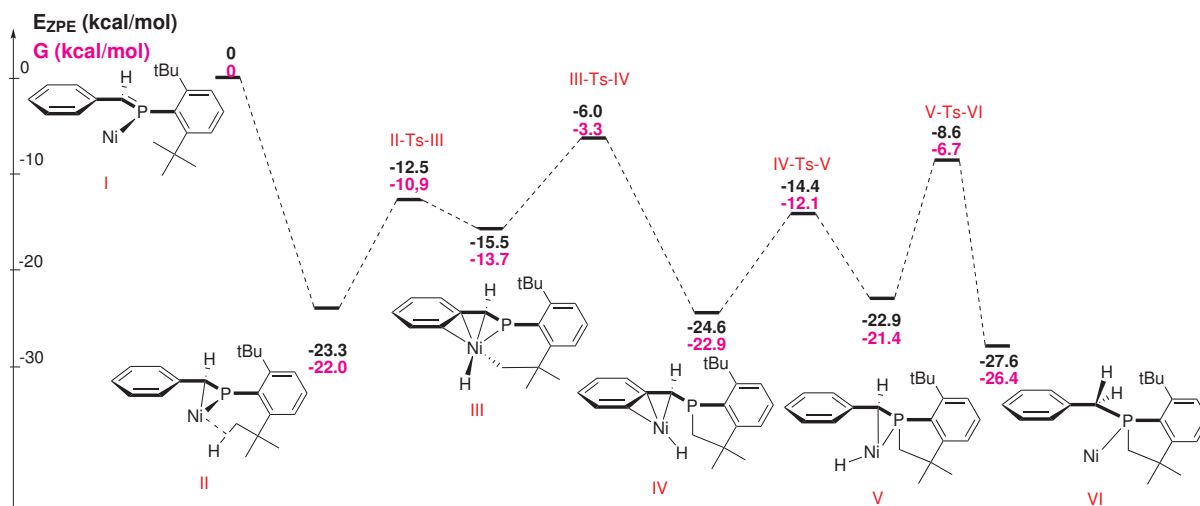
D.1	Chapitre 2	251
D.1.1	Mécanisme au Nickel	252
D.1.2	Mécanisme au Platine	277
D.2	Chapitre 3	310
D.2.1	Modèles des liaisons	310
D.2.2	Modèles des complexes	314
D.2.3	Alkylation du ligand	336
D.3	Chapitre 4	344
D.3.1	MesP=(NHC) : modèle de 4.1	344
D.3.2	Comparaison de la stabilisé des complexes d'or	348
D.3.3	MesP=(NHC)Au ⁺	353
D.3.4	PH ₃	357
D.3.5	MesP=Au-NHC ⁺	358

Dans cette section, seront détaillés pour chaque composé calculé, les coordonnées des atomes dans la structure optimisée, les 3 fréquences de vibration les plus faibles et les niveaux d'énergie.

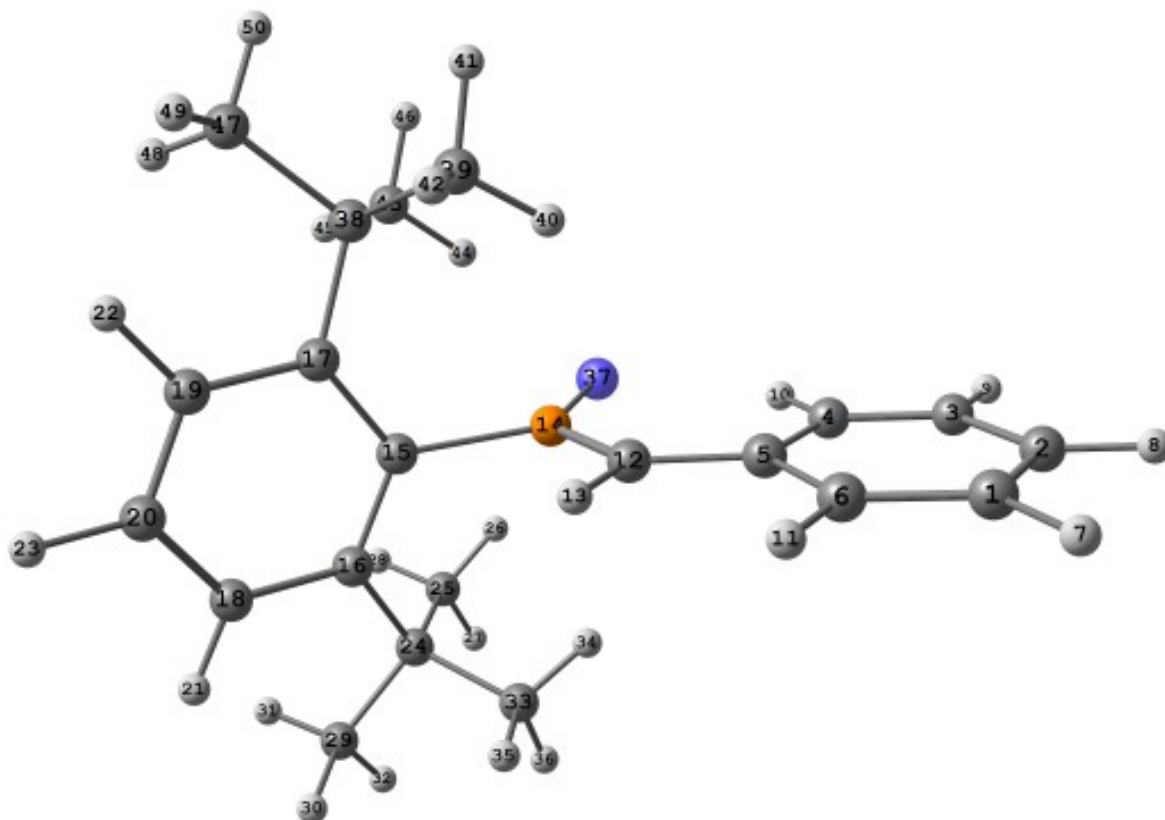
D.1 Chapitre 2

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 03W en utilisant la fonctionnelle B3PW91. Tous les atomes de H, C et P ont été calculés avec la base 6-31G*. La base LANL2TZ(f) (avec les pseudo potentiels associés) a été utilisée pour modéliser le Ni et le Pt. Un calcul de fréquence a été effectué pour caractériser les structures [260].

D.1.1 Mécanisme au Nickel



D.1.1.1 Composé I



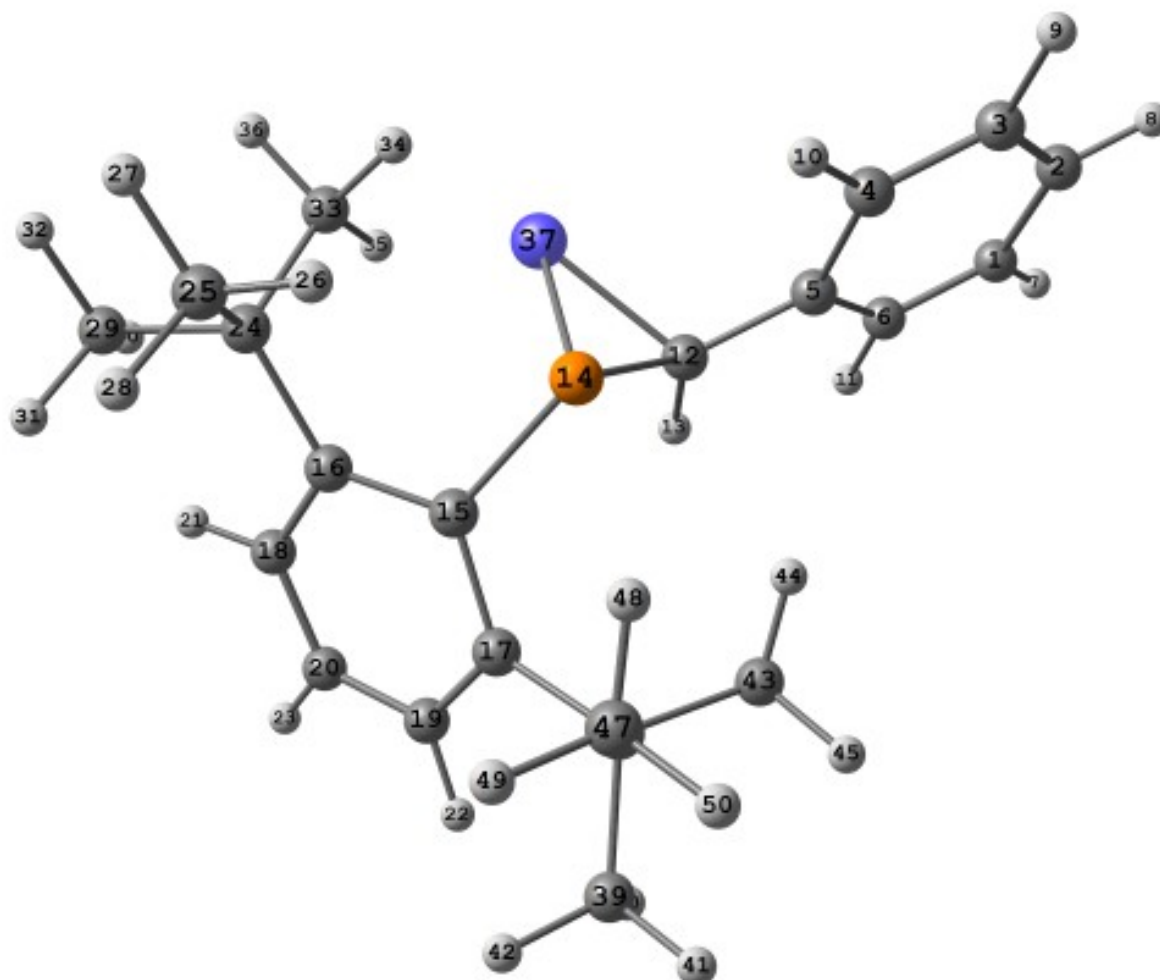
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.811387	0.000163	-2.133944
2	6	0	5.575968	-0.000029	-0.967615
3	6	0	4.930897	-0.000204	0.272255
4	6	0	3.544833	-0.000188	0.346920
5	6	0	2.753115	0.000004	-0.820437
6	6	0	3.422548	0.000177	-2.061586
7	1	0	5.299039	0.000300	-3.105903
8	1	0	6.661549	-0.000041	-1.021647
9	1	0	5.517255	-0.000355	1.188382
10	1	0	3.049373	-0.000327	1.317624
11	1	0	2.834798	0.000326	-2.977365
12	6	0	1.301135	0.000034	-0.806163
13	1	0	0.820330	0.000168	-1.783768
14	15	0	0.268001	-0.000090	0.530713
15	6	0	-1.418313	0.000058	-0.242158
16	6	0	-2.032045	1.243894	-0.592331
17	6	0	-2.032213	-1.243645	-0.592474
18	6	0	-3.136078	1.198023	-1.453953
19	6	0	-3.136256	-1.197539	-1.454070
20	6	0	-3.656666	0.000301	-1.914740
21	1	0	-3.607685	2.116250	-1.778456
22	1	0	-3.607999	-2.115673	-1.778643
23	1	0	-4.499091	0.000398	-2.602363
24	6	0	-1.621942	2.640290	-0.039537
25	6	0	-1.612030	2.614804	1.502552
26	1	0	-0.871923	1.912058	1.906019
27	1	0	-1.366116	3.611942	1.889219
28	1	0	-2.596855	2.330498	1.891990
29	6	0	-2.644690	3.728360	-0.429380
30	1	0	-2.661572	3.922474	-1.508212
31	1	0	-3.661243	3.483766	-0.101049
32	1	0	-2.358293	4.666162	0.059505
33	6	0	-0.263247	3.131938	-0.580644
34	1	0	0.579240	2.535880	-0.229204
35	1	0	-0.253462	3.114112	-1.676992
36	1	0	-0.096982	4.167961	-0.259426
37	28	0	0.651125	-0.000347	2.490631
38	6	0	-1.622252	-2.640155	-0.039887
39	6	0	-0.263703	-3.131916	-0.581261
40	1	0	0.578903	-2.535960	-0.229931
41	1	0	-0.097484	-4.167977	-0.260142
42	1	0	-0.254113	-3.114020	-1.677610

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
43	6	0	-1.612106	-2.614843	1.502201
44	1	0	-0.871853	-1.912238	1.905639
45	1	0	-2.596836	-2.330457	1.891820
46	1	0	-1.366260	-3.612055	1.888720
47	6	0	-2.645230	-3.728013	-0.429716
48	1	0	-3.661711	-3.483249	-0.101287
49	1	0	-2.662238	-3.922052	-1.508559
50	1	0	-2.358964	-4.665898	0.059085

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	22.8145	32.9493	33.4292
Reduced masse	5.5812	3.9240	3.8085
Frequency Constant	0.0017	0.0025	0.0025
IR Intensity	0.2086	0.3497	0.0105
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.426815
Thermal correction to Energy			0.451330
Thermal correction to Enthalpy			0.452274
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.371769
Sum of electronic and zero-point Energies			-1326.347531
Sum of electronic and thermal Energies			-1326.323016
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1326.322072
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1326.402577

D.1.1.2 Composé II



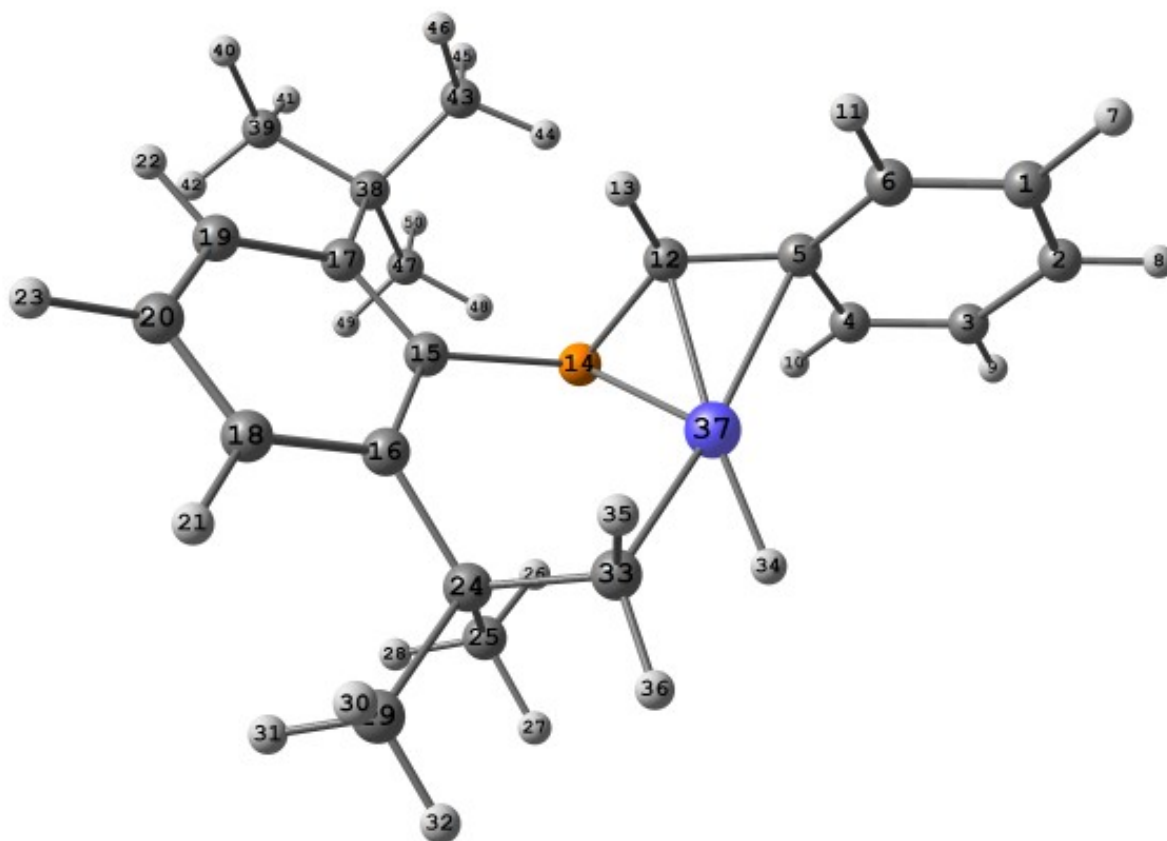
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-5.019507	0.312908	-1.256790
2	6	0	-5.638668	-0.120306	-0.085775
3	6	0	-4.849305	-0.536295	0.988983
4	6	0	-3.462698	-0.525780	0.892504
5	6	0	-2.818095	-0.090184	-0.282007
6	6	0	-3.629815	0.329779	-1.351268
7	1	0	-5.619684	0.644654	-2.100999
8	1	0	-6.722817	-0.132419	-0.008304
9	1	0	-5.319697	-0.873236	1.909933
10	1	0	-2.861411	-0.852565	1.737981
11	1	0	-3.156567	0.677076	-2.267836

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
12	6	0	-1.348289	-0.089926	-0.439332
13	1	0	-1.010031	0.406967	-1.355131
14	15	0	-0.203660	-0.122640	0.945755
15	6	0	1.397454	0.388567	0.112835
16	6	0	2.345206	-0.613604	-0.269713
17	6	0	1.637444	1.758527	-0.210039
18	6	0	3.361705	-0.249667	-1.160974
19	6	0	2.673000	2.043858	-1.112211
20	6	0	3.493744	1.051927	-1.622613
21	1	0	4.072055	-0.987751	-1.511892
22	1	0	2.851980	3.065264	-1.424815
23	1	0	4.272490	1.300599	-2.339509
24	6	0	2.392362	-2.062661	0.308940
25	6	0	2.361978	-2.012451	1.849737
26	1	0	1.442410	-1.560400	2.232888
27	1	0	2.433410	-3.026531	2.264012
28	1	0	3.209948	-1.431236	2.228154
29	6	0	3.708671	-2.778662	-0.065660
30	1	0	3.782153	-2.996123	-1.137532
31	1	0	4.587647	-2.198471	0.232962
32	1	0	3.751060	-3.737556	0.463457
33	6	0	1.260179	-2.996680	-0.203126
34	1	0	0.360062	-3.027425	0.492476
35	1	0	1.012070	-2.803819	-1.266005
36	1	0	1.575701	-4.047563	-0.165411
37	28	0	-0.535499	-1.813948	-0.349427
38	6	0	0.887928	2.965713	0.425433
39	6	0	1.640405	4.288147	0.166698
40	1	0	1.611319	4.591507	-0.886238
41	1	0	1.155008	5.085751	0.740406
42	1	0	2.687435	4.238927	0.486915
43	6	0	-0.534326	3.165808	-0.135781
44	1	0	-1.222244	2.373103	0.160584
45	1	0	-0.942998	4.115221	0.233278
46	1	0	-0.518505	3.212337	-1.231316
47	6	0	0.833827	2.811290	1.958928
48	1	0	0.266193	1.930961	2.276144
49	1	0	1.843847	2.731562	2.377959
50	1	0	0.348836	3.689480	2.402855

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	21.2812	27.9615	34.7005
Reduced masse	3.8040	3.5802	4.7138
Frequency Constant	0.0010	0.0016	0.0033
IR Intensity	0.0265	0.0710	0.0440
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.426354
Thermal correction to Energy			0.450006
Thermal correction to Enthalpy			0.450950
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.373220
Sum of electronic and zero-point Energies			-1326.384614
Sum of electronic and thermal Energies			-1326.360962
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1326.360018
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1326.437747

D.1.1.3 Composé II-Ts-III



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.618995	-1.020292	-1.472937

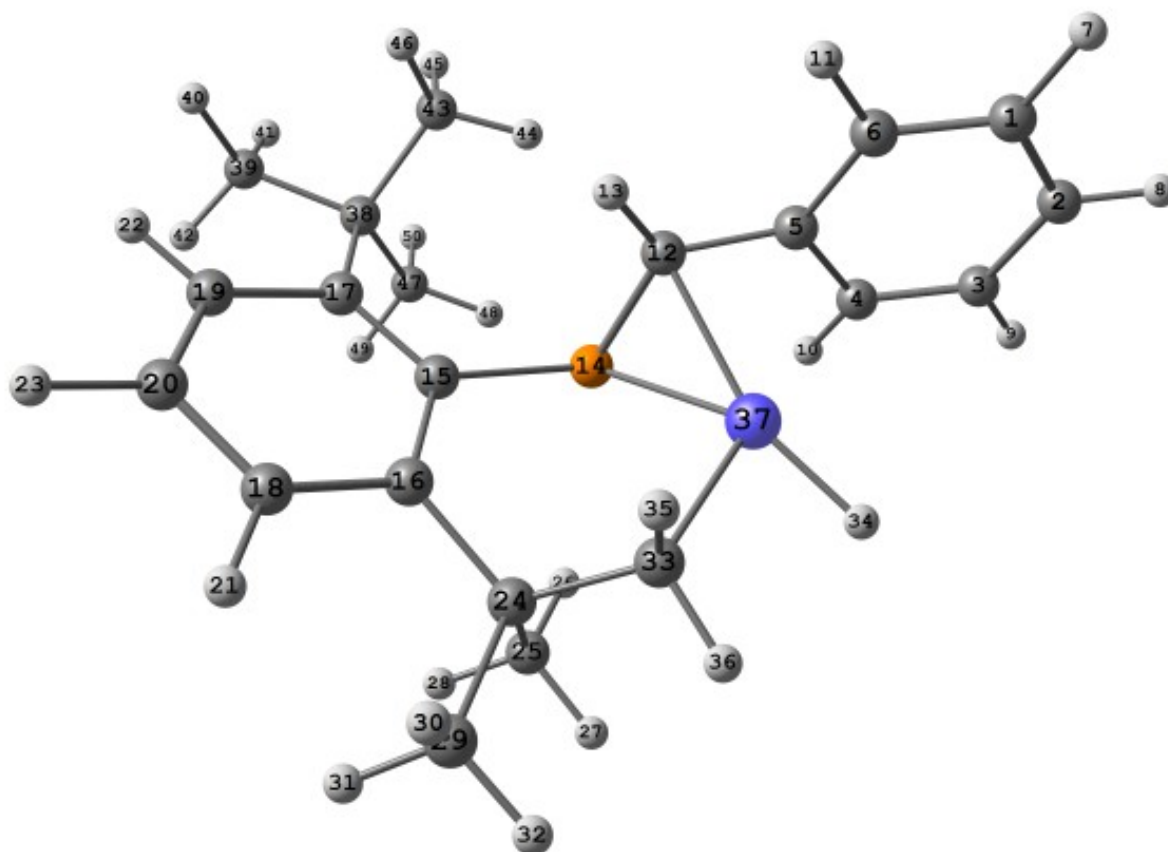
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
2	6	0	5.294785	-1.012695	-0.250937
3	6	0	4.564897	-0.978404	0.936149
4	6	0	3.171885	-0.965350	0.914326
5	6	0	2.464325	-0.999759	-0.314299
6	6	0	3.230242	-1.001644	-1.508409
7	1	0	5.178551	-1.039802	-2.404835
8	1	0	6.380988	-1.027938	-0.225769
9	1	0	5.081314	-0.970141	1.892621
10	1	0	2.619010	-0.984843	1.849938
11	1	0	2.709735	-1.014648	-2.463545
12	6	0	1.010205	-0.855348	-0.400164
13	1	0	0.569194	-0.995247	-1.387767
14	15	0	0.027529	-0.381349	0.973188
15	6	0	-1.546346	0.065258	0.095133
16	6	0	-1.722662	1.438187	-0.257935
17	6	0	-2.516073	-0.914668	-0.266329
18	6	0	-2.775009	1.754413	-1.126553
19	6	0	-3.543956	-0.518634	-1.133090
20	6	0	-3.651850	0.785083	-1.589969
21	1	0	-2.925849	2.775380	-1.453734
22	1	0	-4.284150	-1.238123	-1.460087
23	1	0	-4.448808	1.056995	-2.278012
24	6	0	-0.877916	2.606507	0.321414
25	6	0	-0.910984	2.579633	1.862669
26	1	0	-0.465504	1.670498	2.276249
27	1	0	-0.343422	3.429297	2.262153
28	1	0	-1.942474	2.655068	2.225874
29	6	0	-1.478340	3.978149	-0.074184
30	1	0	-1.411425	4.173195	-1.150634
31	1	0	-2.526203	4.069342	0.233245
32	1	0	-0.918005	4.769862	0.434905
33	6	0	0.588100	2.667251	-0.196969
34	1	0	2.065853	2.304814	0.428594
35	1	0	0.633567	2.572957	-1.298947
36	1	0	0.959416	3.673018	0.029580
37	28	0	1.509521	1.004824	0.001478
38	6	0	-2.544708	-2.372838	0.268557
39	6	0	-3.891037	-3.061391	-0.036299
40	1	0	-4.040589	-3.237815	-1.107617
41	1	0	-3.902045	-4.041842	0.452845
42	1	0	-4.744704	-2.489915	0.345659
43	6	0	-1.454743	-3.253051	-0.376151

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
44	1	0	-0.446122	-2.941228	-0.100120
45	1	0	-1.583212	-4.294541	-0.054624
46	1	0	-1.531474	-3.227589	-1.469857
47	6	0	-2.403432	-2.392921	1.804059
48	1	0	-1.442589	-1.999145	2.150686
49	1	0	-3.197824	-1.803012	2.275996
50	1	0	-2.481023	-3.424351	2.169517

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	-615.6596	21.7234	32.0191
Reduced masse	1.1622	4.2251	3.7865
Frequency Constant	0.2596	0.0012	0.0023
IR Intensity	414.8894	0.1724	0.0655
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.421618
Thermal correction to Energy			0.445133
Thermal correction to Enthalpy			0.446077
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.369122
Sum of electronic and zero-point Energies			-1326.367389
Sum of electronic and thermal Energies			-1326.343874
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1326.342930
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1326.419884

D.1.1.4 Composé III



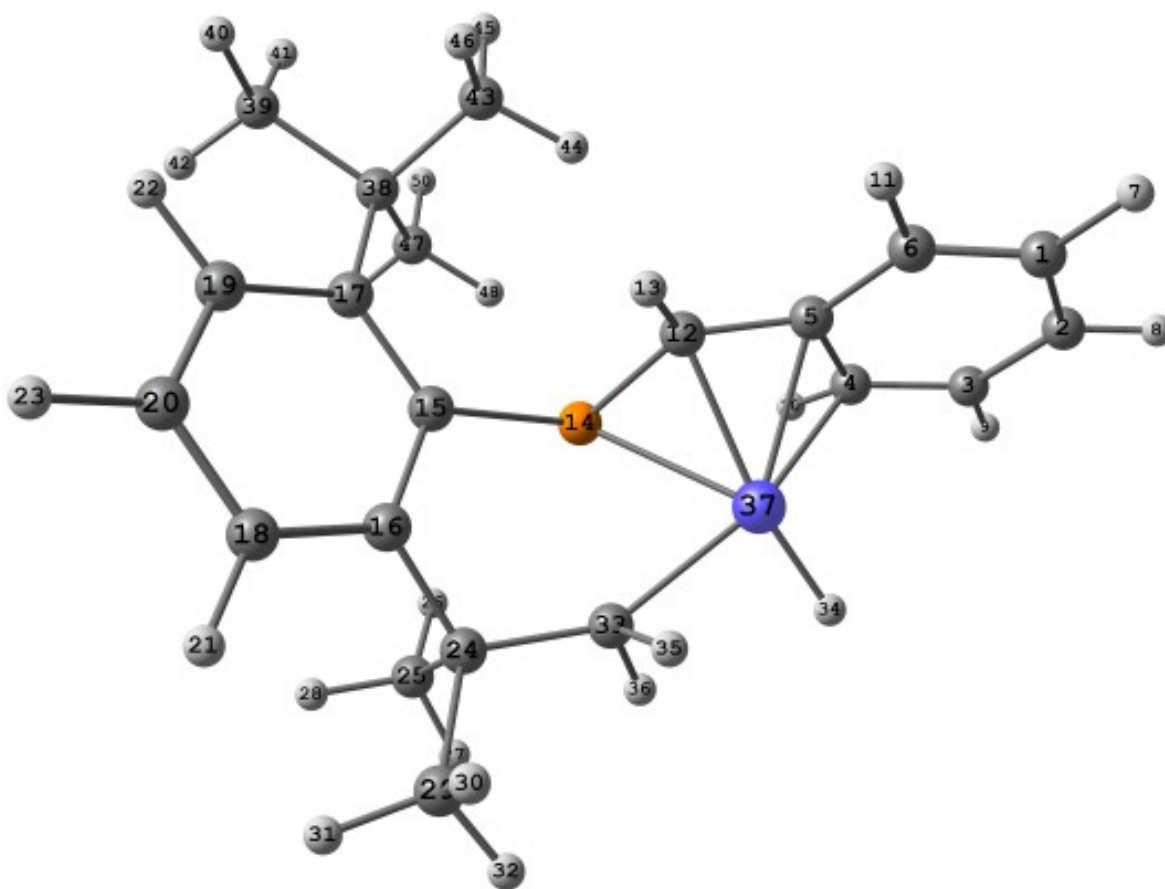
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.527016	-1.269176	-1.493351
2	6	0	5.214686	-1.070571	-0.285842
3	6	0	4.501667	-0.840137	0.879267
4	6	0	3.098579	-0.819111	0.865858
5	6	0	2.386378	-1.045868	-0.343175
6	6	0	3.145253	-1.240874	-1.528631
7	1	0	5.083876	-1.441374	-2.410901
8	1	0	6.300816	-1.092297	-0.268624
9	1	0	5.022202	-0.688697	1.820853
10	1	0	2.563971	-0.747281	1.810229
11	1	0	2.617635	-1.387322	-2.468028
12	6	0	0.947122	-0.839035	-0.423333
13	1	0	0.496480	-0.942385	-1.409858
14	15	0	-0.007993	-0.334899	0.944445
15	6	0	-1.579073	0.103895	0.072301

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
16	6	0	-1.743816	1.467812	-0.303910
17	6	0	-2.567747	-0.873282	-0.240973
18	6	0	-2.823413	1.789366	-1.135125
19	6	0	-3.622123	-0.474105	-1.074013
20	6	0	-3.732503	0.825353	-1.543853
21	1	0	-2.967578	2.808496	-1.471562
22	1	0	-4.383446	-1.187858	-1.362720
23	1	0	-4.554333	1.096777	-2.202234
24	6	0	-0.842568	2.603367	0.229315
25	6	0	-0.947737	2.665148	1.767058
26	1	0	-0.582497	1.750873	2.245225
27	1	0	-0.337782	3.492885	2.148748
28	1	0	-1.985535	2.825817	2.082116
29	6	0	-1.316839	3.985274	-0.279482
30	1	0	-1.240533	4.075166	-1.369101
31	1	0	-2.349328	4.203060	0.018983
32	1	0	-0.680011	4.761552	0.157631
33	6	0	0.633985	2.507719	-0.210873
34	1	0	2.667047	2.026028	0.502102
35	1	0	0.710133	2.437608	-1.312254
36	1	0	1.132088	3.430356	0.092334
37	28	0	1.694480	0.968590	0.125904
38	6	0	-2.589705	-2.326433	0.306205
39	6	0	-3.951308	-3.006331	0.055274
40	1	0	-4.141472	-3.187470	-1.008655
41	1	0	-3.952109	-3.983877	0.550304
42	1	0	-4.785603	-2.425627	0.464843
43	6	0	-1.530245	-3.218181	-0.373142
44	1	0	-0.509350	-2.914494	-0.134396
45	1	0	-1.654256	-4.257099	-0.042037
46	1	0	-1.646090	-3.197132	-1.463394
47	6	0	-2.392199	-2.339889	1.835311
48	1	0	-1.412956	-1.959752	2.145668
49	1	0	-3.158693	-1.734854	2.333203
50	1	0	-2.470673	-3.367777	2.210218

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	29.9798	43.3117	49.7315
Reduced masse	3.6988	4.3844	3.1480
Frequency Constant	0.0020	0.0048	0.0046
IR Intensity	0.2558	0.2513	0.0040

Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.422423
Thermal correction to Energy	0.446212
Thermal correction to Enthalpy	0.447156
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.370486
Sum of electronic and zero-point Energies	-1326.372249
Sum of electronic and thermal Energies	-1326.348461
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1326.347517
Sum of electronic and thermal Free Energies	-1326.424187

D.1.1.5 Composé III-Ts-IV



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.485644	-1.310204	-1.486496
2	6	0	5.222861	-0.868564	-0.358538
3	6	0	4.561457	-0.453563	0.770301
4	6	0	3.140802	-0.459776	0.825572
5	6	0	2.385948	-0.922146	-0.306184

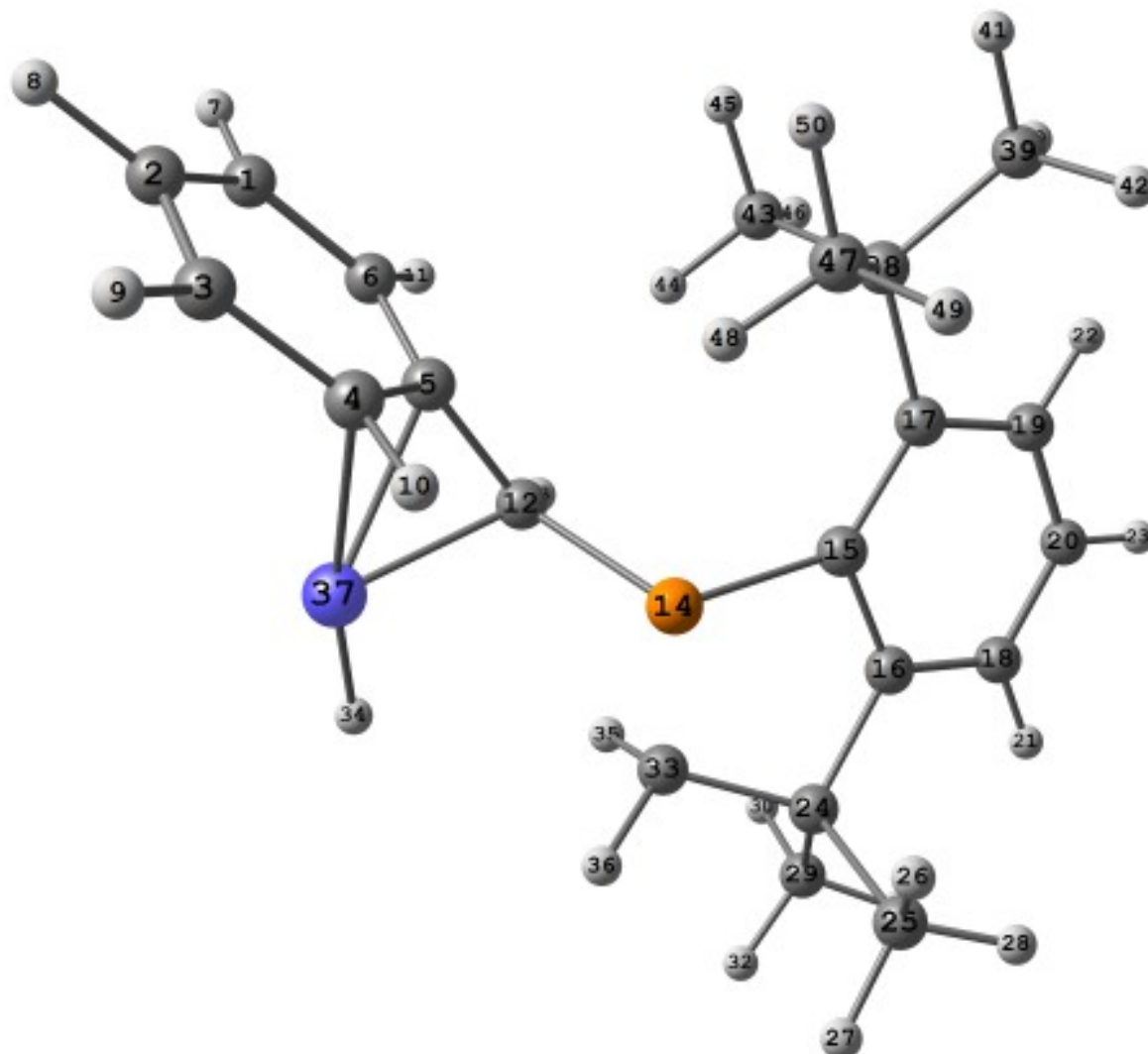
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
6	6	0	3.114140	-1.327354	-1.472030
7	1	0	5.016690	-1.633783	-2.378469
8	1	0	6.308835	-0.865089	-0.392794
9	1	0	5.113874	-0.133407	1.649391
10	1	0	2.666913	-0.394587	1.804572
11	1	0	2.554559	-1.655800	-2.344511
12	6	0	0.972831	-0.692189	-0.362704
13	1	0	0.489353	-0.874863	-1.321513
14	15	0	-0.008106	0.028400	0.944789
15	6	0	-1.621639	0.071678	0.026668
16	6	0	-1.992928	1.354521	-0.423768
17	6	0	-2.452162	-1.055559	-0.224675
18	6	0	-3.098979	1.509679	-1.258609
19	6	0	-3.541589	-0.846728	-1.086111
20	6	0	-3.847790	0.398341	-1.620647
21	1	0	-3.377641	2.491850	-1.626887
22	1	0	-4.183948	-1.679398	-1.345790
23	1	0	-4.695981	0.503485	-2.292750
24	6	0	-1.246599	2.548240	0.152826
25	6	0	-1.832471	2.822052	1.557571
26	1	0	-1.663239	1.979180	2.236699
27	1	0	-1.365746	3.711354	1.998791
28	1	0	-2.912871	2.994225	1.496205
29	6	0	-1.422300	3.825721	-0.688413
30	1	0	-1.130766	3.661805	-1.732313
31	1	0	-2.457529	4.186875	-0.670393
32	1	0	-0.793019	4.625198	-0.281675
33	6	0	0.271385	2.308061	0.285699
34	1	0	2.750580	2.145083	0.675283
35	1	0	0.747514	2.554488	-0.690711
36	1	0	0.664793	2.985498	1.042736
37	28	0	1.856568	1.065485	0.134331
38	6	0	-2.281587	-2.460775	0.407103
39	6	0	-3.572309	-3.295473	0.277475
40	1	0	-3.788299	-3.580487	-0.758299
41	1	0	-3.450110	-4.225986	0.843188
42	1	0	-4.444756	-2.770085	0.682464
43	6	0	-1.161347	-3.266986	-0.279787
44	1	0	-0.175069	-2.827463	-0.115996
45	1	0	-1.143288	-4.289056	0.119384
46	1	0	-1.333068	-3.330762	-1.360888
47	6	0	-1.996605	-2.351549	1.916331

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
48	1	0	-1.052784	-1.841468	2.136934
49	1	0	-2.797557	-1.806523	2.429327
50	1	0	-1.930310	-3.354426	2.355407

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	-226.8068	25.3632	43.3984
Reduced masse	6.0018	3.2460	3.9348
Frequency Constant	0.1819	0.0012	0.0044
IR Intensity	22.3607	0.4518	0.0694
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.422086
Thermal correction to Energy			0.444995
Thermal correction to Enthalpy			0.445940
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.371441
Sum of electronic and zero-point Energies			-1326.357145
Sum of electronic and thermal Energies			-1326.334235
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1326.333291
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1326.407790

D.1.1.6 Composé IV



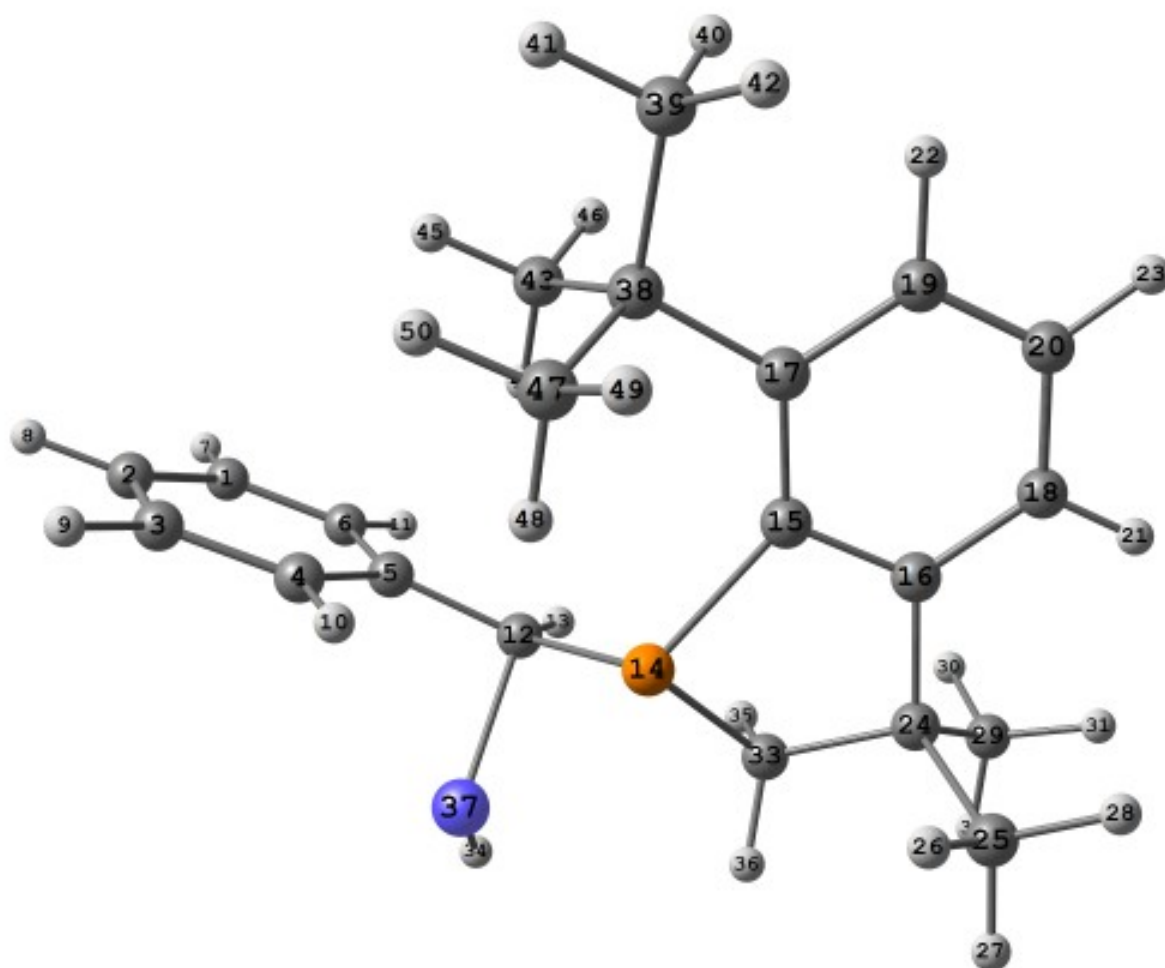
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-4.429373	1.082230	-1.049020
2	6	0	-5.030712	0.782812	0.188220
3	6	0	-4.287112	0.169386	1.181454
4	6	0	-2.936747	-0.166858	0.958560
5	6	0	-2.322452	0.114521	-0.296228
6	6	0	-3.112986	0.745385	-1.294506
7	1	0	-5.011640	1.573449	-1.824714
8	1	0	-6.070956	1.043544	0.362966
9	1	0	-4.732721	-0.038134	2.151105

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
10	1	0	-2.321769	-0.514540	1.788944
11	1	0	-2.663660	0.957661	-2.261221
12	6	0	-1.058134	-0.568236	-0.589174
13	1	0	-0.736320	-0.528029	-1.633555
14	15	0	0.300282	-0.728926	0.664682
15	6	0	1.762970	0.276192	0.068637
16	6	0	2.849322	-0.599862	-0.168924
17	6	0	1.957766	1.681056	-0.023996
18	6	0	4.095884	-0.111478	-0.555017
19	6	0	3.224668	2.123967	-0.434952
20	6	0	4.276498	1.255493	-0.705548
21	1	0	4.920966	-0.795520	-0.735944
22	1	0	3.409316	3.186178	-0.543288
23	1	0	5.238778	1.653663	-1.018680
24	6	0	2.615702	-2.081308	0.110511
25	6	0	3.100087	-2.398965	1.540087
26	1	0	2.567965	-1.796795	2.285560
27	1	0	2.933220	-3.457800	1.775188
28	1	0	4.171102	-2.190011	1.643747
29	6	0	3.334049	-3.004681	-0.882988
30	1	0	3.077272	-2.750398	-1.917524
31	1	0	4.424387	-2.952849	-0.779086
32	1	0	3.040156	-4.046289	-0.705570
33	6	0	1.097332	-2.278064	0.004099
34	1	0	-1.629132	-3.081221	-0.862369
35	1	0	0.797204	-2.410596	-1.041785
36	1	0	0.749430	-3.157335	0.555494
37	28	0	-2.327796	-1.931442	-0.222133
38	6	0	0.874087	2.746922	0.246132
39	6	0	1.478043	4.145592	0.482751
40	1	0	1.946786	4.563581	-0.414725
41	1	0	0.677468	4.836318	0.771674
42	1	0	2.220557	4.137663	1.289121
43	6	0	-0.042862	2.845857	-0.987605
44	1	0	-0.509259	1.885505	-1.215681
45	1	0	-0.841416	3.579784	-0.818465
46	1	0	0.529629	3.159134	-1.868592
47	6	0	0.050353	2.423509	1.503088
48	1	0	-0.513465	1.491419	1.422433
49	1	0	0.697202	2.339856	2.384064
50	1	0	-0.675335	3.225228	1.686913

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	25.1343	32.3088	48.9475
Reduced masse	4.6573	4.3127	4.1973
Frequency Constant	0.0017	0.0027	0.0059
IR Intensity	0.4765	0.1036	0.1953
Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.423282		
Thermal correction to Energy	0.446996		
Thermal correction to Enthalpy	0.447940		
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.370953		
Sum of electronic and zero-point Energies	-1326.386786		
Sum of electronic and thermal Energies	-1326.363073		
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1326.362129		
Sum of electronic and thermal Free Energies	-1326.439115		

D.1.1.7 Composé IV-Ts-V



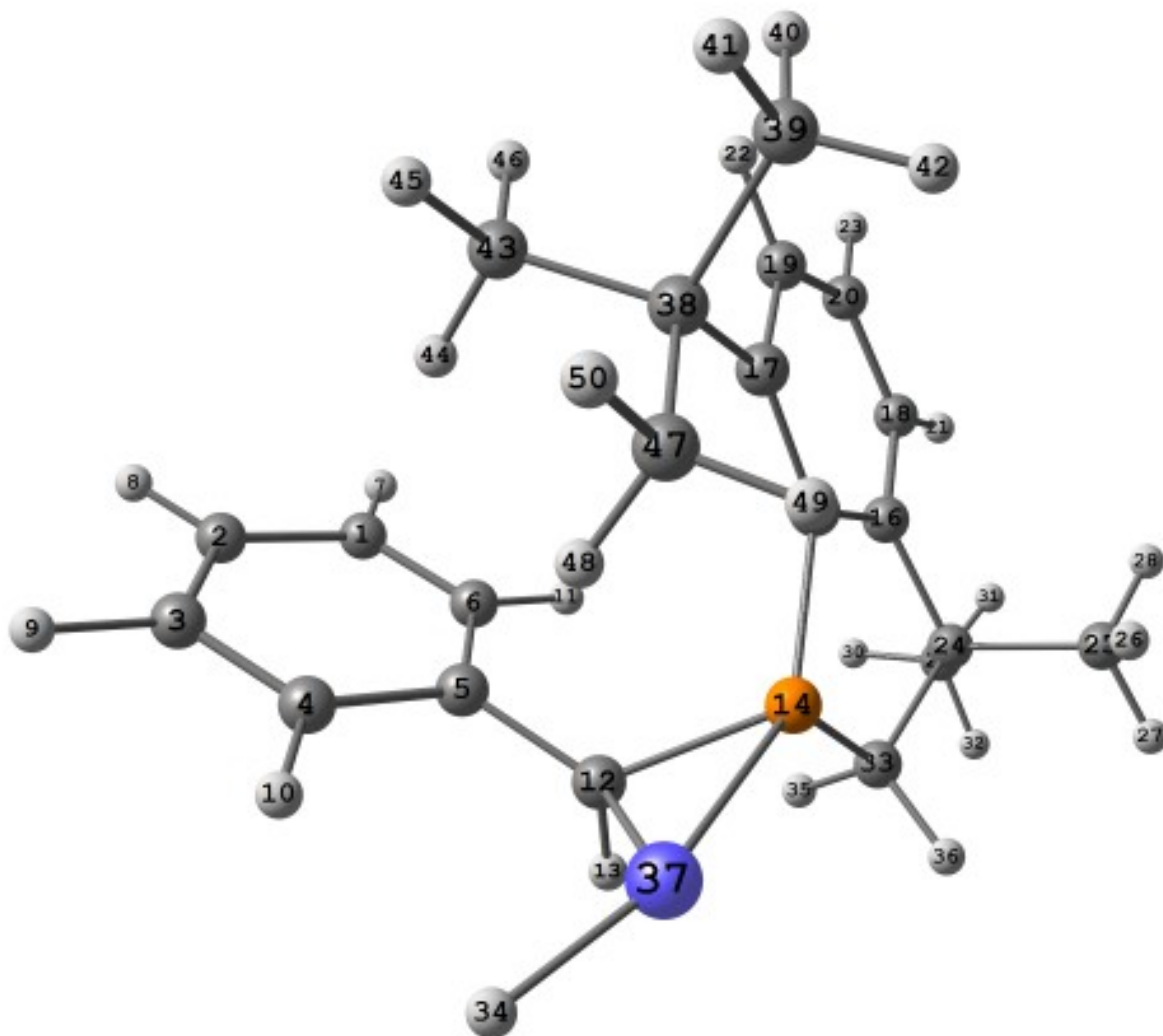
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.519152	0.336888	1.585458
2	6	0	4.995138	0.815381	0.363101
3	6	0	4.185066	0.722841	-0.767869
4	6	0	2.911091	0.166782	-0.679001
5	6	0	2.418841	-0.334908	0.545352
6	6	0	3.255462	-0.235090	1.673995
7	1	0	5.140131	0.406336	2.475290
8	1	0	5.984830	1.259000	0.294856
9	1	0	4.540304	1.096315	-1.725218
10	1	0	2.282556	0.137916	-1.566187
11	1	0	2.900888	-0.620733	2.626948
12	6	0	1.135575	-1.065573	0.651689
13	1	0	0.904777	-1.397244	1.666706
14	15	0	-0.327576	-0.842904	-0.458143
15	6	0	-1.599785	0.467572	0.017606
16	6	0	-2.814958	-0.196444	0.311652
17	6	0	-1.563220	1.889132	-0.002207
18	6	0	-3.958696	0.522594	0.657075
19	6	0	-2.734871	2.565435	0.366393
20	6	0	-3.912101	1.906686	0.703322
21	1	0	-4.882991	-0.001331	0.884870
22	1	0	-2.737388	3.648548	0.387281
23	1	0	-4.792604	2.479981	0.983136
24	6	0	-2.859547	-1.710574	0.135350
25	6	0	-3.410574	-2.025059	-1.270463
26	1	0	-2.779555	-1.585506	-2.051748
27	1	0	-3.450607	-3.109406	-1.433587
28	1	0	-4.422891	-1.623255	-1.392115
29	6	0	-3.721243	-2.419183	1.189572
30	1	0	-3.418326	-2.137421	2.204301
31	1	0	-4.786558	-2.188052	1.074660
32	1	0	-3.613257	-3.506053	1.090982
33	6	0	-1.405669	-2.180669	0.248152
34	1	0	1.719006	-3.511756	0.256474
35	1	0	-1.128760	-2.329502	1.299519
36	1	0	-1.233950	-3.127468	-0.273063
37	28	0	1.580741	-2.343214	-0.642079
38	6	0	-0.327275	2.726762	-0.377913
39	6	0	-0.643152	4.225044	-0.539974
40	1	0	-0.947115	4.695954	0.401663
41	1	0	0.263090	4.741226	-0.877760
42	1	0	-1.424441	4.404256	-1.287855

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
43	6	0	0.714126	2.609195	0.748571
44	1	0	0.969808	1.572773	0.967440
45	1	0	1.639503	3.132996	0.479460
46	1	0	0.322806	3.056861	1.669982
47	6	0	0.231754	2.263242	-1.733926
48	1	0	0.430925	1.189310	-1.766226
49	1	0	-0.485461	2.481409	-2.534341
50	1	0	1.167476	2.788046	-1.960701

	1	2	3
	Å	Å	Å
Frequency	-103.9932	26.4707	37.0872
Reduced masse	5.0737	4.1451	5.1095
Frequency Constant	0.0323	0.0017	0.0041
IR Intensity	61.5408	0.0857	0.1274
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.422716
Thermal correction to Energy			0.445958
Thermal correction to Enthalpy			0.446902
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.371218
Sum of electronic and zero-point Energies			-1326.370411
Sum of electronic and thermal Energies			-1326.347169
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1326.346225
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1326.421908

D.1.1.8 Composé V

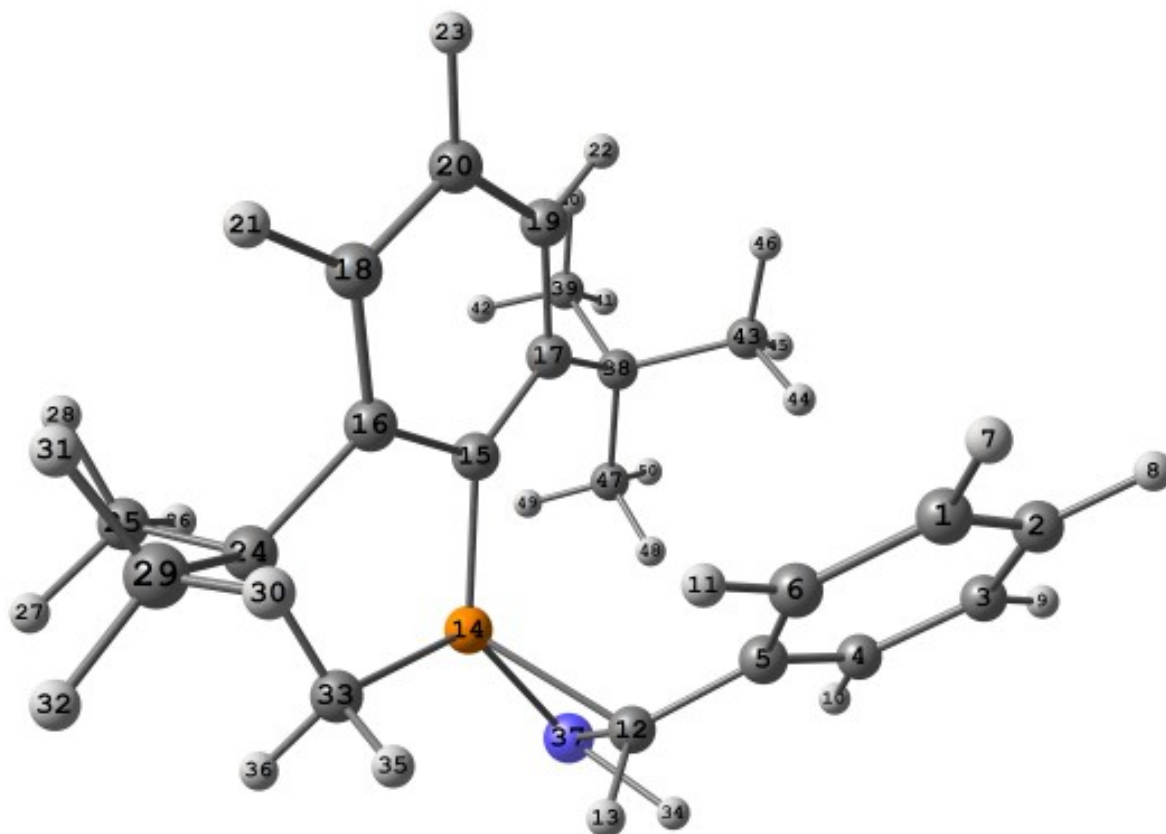


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.416947	0.808473	2.766809
2	6	0	3.759931	0.840478	2.391292
3	6	0	4.190621	0.054661	1.323372
4	6	0	3.289138	-0.755742	0.634175
5	6	0	1.937199	-0.800684	1.002874
6	6	0	1.516554	-0.002785	2.079654
7	1	0	2.066785	1.418062	3.596553
8	1	0	4.463356	1.473863	2.926121
9	1	0	5.235141	0.071315	1.021085
10	1	0	3.617378	-1.372584	-0.197334

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
11	1	0	0.471500	-0.019631	2.379362
12	6	0	0.968226	-1.720923	0.330351
13	1	0	0.772133	-2.615694	0.939545
14	15	0	-0.600390	-1.230812	-0.482526
15	6	0	-1.185966	0.486527	-0.179135
16	6	0	-2.399983	0.416643	0.552232
17	6	0	-0.628636	1.740076	-0.526208
18	6	0	-2.989212	1.571504	1.053877
19	6	0	-1.239982	2.872166	0.043088
20	6	0	-2.379430	2.801584	0.830571
21	1	0	-3.916197	1.516484	1.617586
22	1	0	-0.810928	3.850647	-0.148965
23	1	0	-2.808907	3.710523	1.244452
24	6	0	-3.075779	-0.950377	0.655772
25	6	0	-4.071387	-1.078190	-0.515684
26	1	0	-3.559691	-0.998407	-1.481895
27	1	0	-4.585336	-2.046922	-0.478996
28	1	0	-4.827264	-0.286322	-0.471728
29	6	0	-3.820796	-1.162478	1.980373
30	1	0	-3.162914	-0.990098	2.839605
31	1	0	-4.686284	-0.496784	2.073964
32	1	0	-4.196531	-2.190852	2.038857
33	6	0	-1.962710	-2.006048	0.508357
34	1	0	2.450603	-2.959024	-1.401816
35	1	0	-1.558124	-2.280857	1.488634
36	1	0	-2.331431	-2.918630	0.030206
37	28	0	1.106312	-2.292590	-1.440287
38	6	0	0.535751	2.032947	-1.498482
39	6	0	0.026118	3.014486	-2.580453
40	1	0	-0.297522	3.974100	-2.166319
41	1	0	0.830212	3.222051	-3.296762
42	1	0	-0.817992	2.585480	-3.132863
43	6	0	1.708035	2.681803	-0.736605
44	1	0	2.108223	2.005332	0.024279
45	1	0	2.516936	2.925711	-1.436548
46	1	0	1.407576	3.610897	-0.239832
47	6	0	1.068794	0.811945	-2.252953
48	1	0	1.564177	0.089434	-1.593178
49	1	0	0.277821	0.299857	-2.812338
50	1	0	1.825774	1.140347	-2.975390

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	24.4391	37.6107	43.7165
Reduced masse	4.2964	4.6284	3.5759
Frequency Constant	0.0015	0.0039	0.0040
IR Intensity	0.0539	0.1926	0.0766
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.422950
Thermal correction to Energy			0.446740
Thermal correction to Enthalpy			0.447685
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.370290
Sum of electronic and zero-point Energies			-1326.384061
Sum of electronic and thermal Energies			-1326.360271
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1326.359327
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1326.436721

D.1.1.9 Composé V-Ts-VI



Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Å)		
Number	Number	Type	X	Y	Z
1	6	0	2.181263	0.645912	2.894166

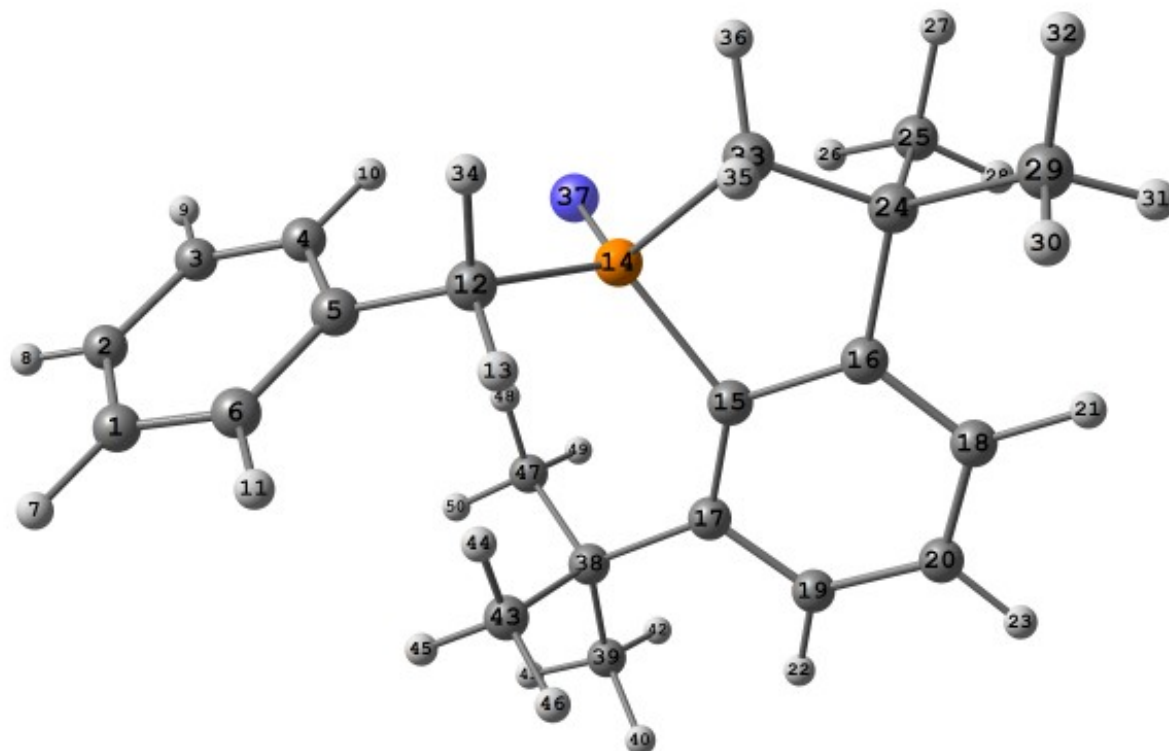
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
2	6	0	3.522192	0.753796	2.522618
3	6	0	3.989850	0.020803	1.433759
4	6	0	3.125347	-0.812794	0.724861
5	6	0	1.778197	-0.939622	1.090961
6	6	0	1.321699	-0.190714	2.188011
7	1	0	1.802241	1.215358	3.739384
8	1	0	4.194470	1.403393	3.077375
9	1	0	5.032548	0.093155	1.133697
10	1	0	3.494529	-1.394322	-0.116435
11	1	0	0.278808	-0.263649	2.486443
12	6	0	0.843605	-1.882932	0.393718
13	1	0	0.406224	-2.584296	1.115661
14	15	0	-0.709569	-1.233098	-0.634049
15	6	0	-1.063316	0.529431	-0.237327
16	6	0	-2.258544	0.593683	0.527667
17	6	0	-0.385293	1.721479	-0.591656
18	6	0	-2.705707	1.801527	1.049457
19	6	0	-0.859107	2.911264	-0.008597
20	6	0	-1.977122	2.962224	0.810147
21	1	0	-3.617929	1.842049	1.638537
22	1	0	-0.335677	3.839902	-0.215007
23	1	0	-2.296745	3.910820	1.234437
24	6	0	-3.083025	-0.687500	0.635731
25	6	0	-4.133472	-0.675412	-0.494327
26	1	0	-3.653444	-0.633844	-1.478756
27	1	0	-4.752171	-1.580900	-0.453042
28	1	0	-4.793229	0.195032	-0.405628
29	6	0	-3.795627	-0.840867	1.986335
30	1	0	-3.088777	-0.766353	2.820647
31	1	0	-4.571737	-0.080192	2.129104
32	1	0	-4.287841	-1.819208	2.042902
33	6	0	-2.106304	-1.859189	0.421353
34	1	0	1.789582	-2.851963	-0.228945
35	1	0	-1.709324	-2.206579	1.382769
36	1	0	-2.601573	-2.711207	-0.055702
37	28	0	0.904616	-2.398108	-1.393131
38	6	0	0.780450	1.902732	-1.590731
39	6	0	0.322258	2.889978	-2.690192
40	1	0	0.066661	3.876481	-2.291520
41	1	0	1.126934	3.028823	-3.422834
42	1	0	-0.556710	2.504489	-3.219745
43	6	0	2.008693	2.486910	-0.865912

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
44	1	0	2.364693	1.809482	-0.084510
45	1	0	2.825779	2.642149	-1.582129
46	1	0	1.790588	3.454245	-0.400904
47	6	0	1.220485	0.631684	-2.325697
48	1	0	1.626938	-0.128355	-1.644224
49	1	0	0.399952	0.186448	-2.897527
50	1	0	2.020377	0.888155	-3.031730

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	-791.4680	26.3522	40.4295
Reduced masse	1.2453	4.6896	4.6991
Frequency Constant	0.4596	0.0019	0.0045
IR Intensity	412.3201	0.1035	0.0565
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.422175
Thermal correction to Energy			0.445596
Thermal correction to Enthalpy			0.446540
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.370199
Sum of electronic and zero-point Energies			-1326.361228
Sum of electronic and thermal Energies			-1326.337808
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1326.336864
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1326.413205

D.1.1.10 Composé VI



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-4.689206	0.350448	-1.472672
2	6	0	-5.252910	-0.233279	-0.340049
3	6	0	-4.465495	-1.048300	0.473551
4	6	0	-3.127192	-1.272459	0.159613
5	6	0	-2.543772	-0.682139	-0.969282
6	6	0	-3.348240	0.124685	-1.782492
7	1	0	-5.292045	0.983142	-2.119677
8	1	0	-6.297596	-0.058520	-0.094964
9	1	0	-4.896356	-1.515290	1.356308
10	1	0	-2.508130	-1.905781	0.799340
11	1	0	-2.921284	0.578973	-2.674600
12	6	0	-1.115986	-0.976523	-1.360351
13	1	0	-0.795248	-0.344238	-2.197576
14	15	0	0.232539	-0.984822	-0.035602
15	6	0	1.382361	0.483687	-0.169735
16	6	0	2.679448	-0.012931	-0.448377
17	6	0	1.199493	1.869953	0.100034
18	6	0	3.779568	0.841495	-0.502917

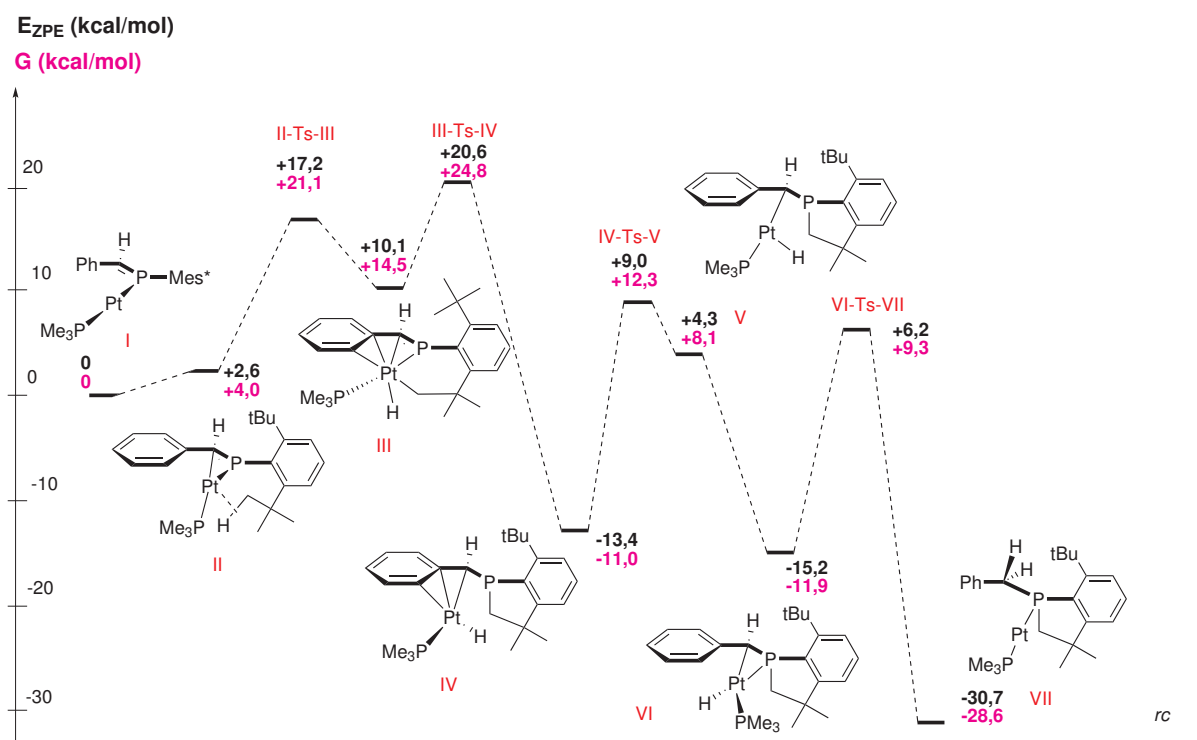
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
19	6	0	2.336206	2.687670	0.019964
20	6	0	3.603592	2.196958	-0.276613
21	1	0	4.769232	0.446870	-0.716579
22	1	0	2.240919	3.751366	0.200158
23	1	0	4.449633	2.878631	-0.321581
24	6	0	2.847548	-1.524253	-0.603088
25	6	0	3.323441	-2.119448	0.736899
26	1	0	2.586209	-1.935395	1.528061
27	1	0	3.462012	-3.204325	0.645403
28	1	0	4.277863	-1.676205	1.042871
29	6	0	3.841932	-1.902030	-1.710210
30	1	0	3.583035	-1.419466	-2.659796
31	1	0	4.869436	-1.618855	-1.453954
32	1	0	3.834739	-2.987742	-1.865360
33	6	0	1.450053	-2.048283	-0.953749
34	1	0	-1.065998	-2.011998	-1.726861
35	1	0	1.270266	-1.930866	-2.031514
36	1	0	1.321082	-3.104640	-0.697549
37	28	0	-0.309224	-1.509410	1.838835
38	6	0	-0.152492	2.547678	0.411880
39	6	0	0.015296	3.993463	0.918852
40	1	0	0.422576	4.665607	0.155161
41	1	0	-0.969626	4.386397	1.195563
42	1	0	0.655472	4.047116	1.807182
43	6	0	-0.976183	2.622025	-0.885978
44	1	0	-1.169269	1.631106	-1.296516
45	1	0	-1.947228	3.096461	-0.698684
46	1	0	-0.446073	3.209024	-1.645572
47	6	0	-0.930817	1.803363	1.508170
48	1	0	-1.157110	0.759970	1.257319
49	1	0	-0.360166	1.794261	2.444815
50	1	0	-1.886033	2.309529	1.694549

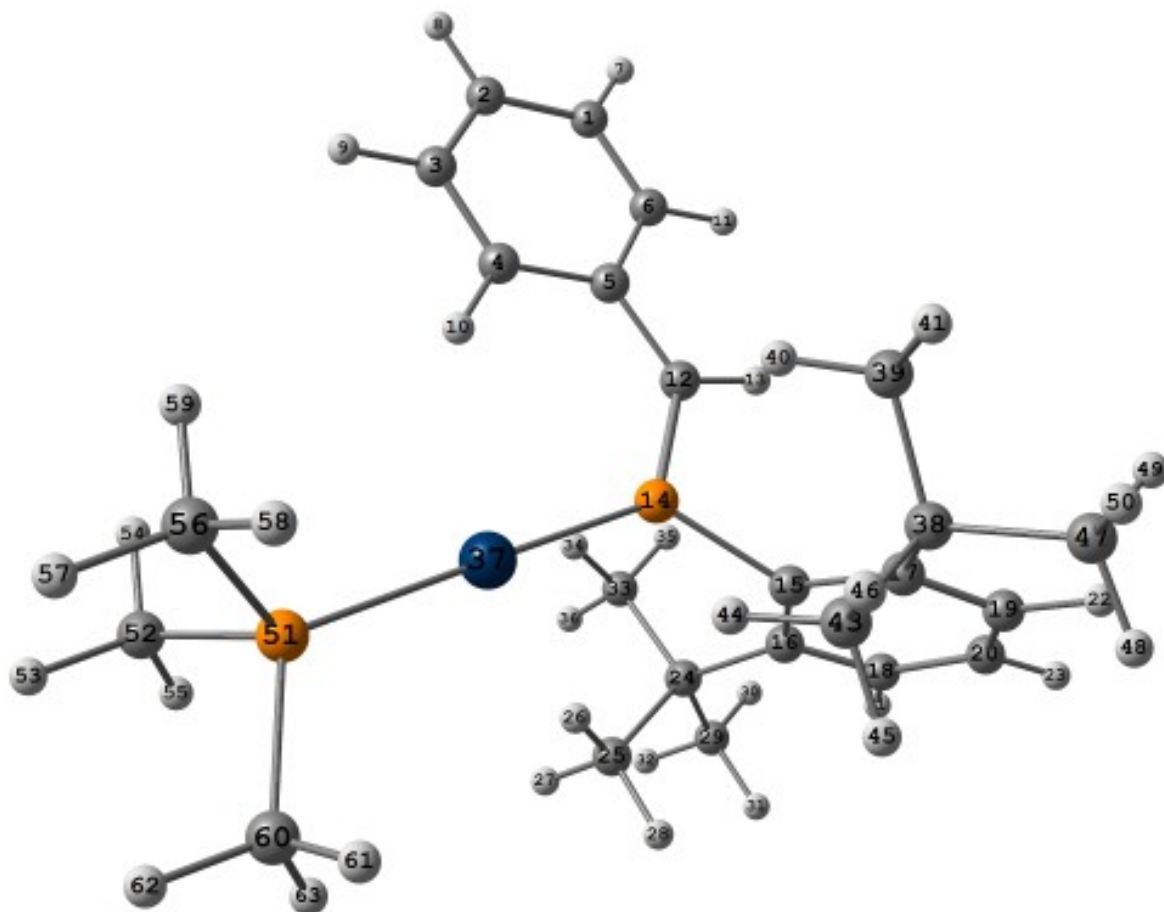
	1	2	3
	A	A	A
Frequency	22.9733	28.2319	39.5414
Reduced masse	3.7780	5.1622	3.6619
Frequency Constant	0.0012	0.0024	0.0034
IR Intensity	0.0159	0.0350	0.0513

Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.428234
Thermal correction to Energy	0.451905
Thermal correction to Enthalpy	0.452849
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.375044
Sum of electronic and zero-point Energies	-1326.391434
Sum of electronic and thermal Energies	-1326.367763
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1326.366819
Sum of electronic and thermal Free Energies	-1326.444624

D.1.2 Mécanisme au Platine



D.1.2.1 Composé I



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.148310	5.638309	-0.000543
2	6	0	1.245110	5.587366	-0.001031
3	6	0	1.886957	4.345896	-0.001385
4	6	0	1.151332	3.168192	-0.001249
5	6	0	-0.258267	3.200534	-0.000723
6	6	0	-0.888893	4.461101	-0.000401
7	1	0	-0.660409	6.597477	-0.000275
8	1	0	1.827316	6.505430	-0.001151
9	1	0	2.973464	4.298018	-0.001790
10	1	0	1.658682	2.202562	-0.001546
11	1	0	-1.976043	4.507782	-0.000014
12	6	0	-1.091383	2.009354	-0.000523
13	1	0	-2.165484	2.192814	-0.000500

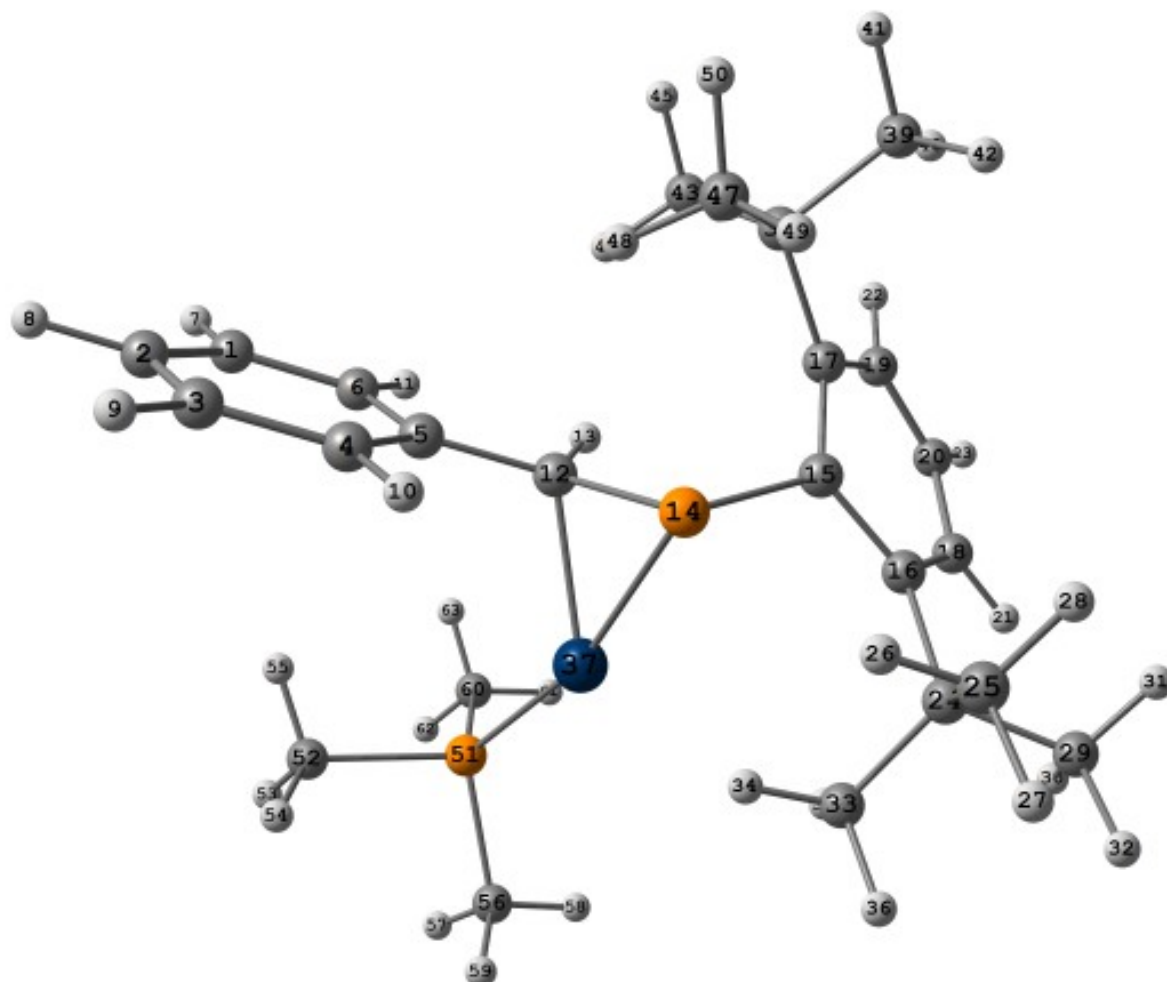
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
14	15	0	-0.631578	0.389352	-0.000152
15	6	0	-2.266304	-0.477421	-0.000043
16	6	0	-2.922908	-0.729265	1.244060
17	6	0	-2.922556	-0.730156	-1.244152
18	6	0	-4.291692	-1.026476	1.198611
19	6	0	-4.291349	-1.027346	-1.198877
20	6	0	-4.978353	-1.128765	-0.000193
21	1	0	-4.843542	-1.180631	2.116697
22	1	0	-4.842935	-1.182169	-2.117008
23	1	0	-6.046720	-1.331898	-0.000272
24	6	0	-2.217514	-0.799597	2.629331
25	6	0	-1.097326	-1.858372	2.569773
26	1	0	-0.314215	-1.606385	1.844035
27	1	0	-0.618242	-1.946656	3.553470
28	1	0	-1.507056	-2.839421	2.300841
29	6	0	-3.188252	-1.264836	3.734324
30	1	0	-3.988985	-0.539423	3.921866
31	1	0	-3.641092	-2.237384	3.511059
32	1	0	-2.626184	-1.374238	4.668387
33	6	0	-1.645704	0.549294	3.117387
34	1	0	-0.758058	0.864206	2.567159
35	1	0	-2.392787	1.348147	3.041625
36	1	0	-1.357682	0.456430	4.172112
37	78	0	1.395357	-0.517564	0.000119
38	6	0	-2.216775	-0.801454	-2.629177
39	6	0	-1.644746	0.547079	-3.117976
40	1	0	-0.757201	0.862272	-2.567742
41	1	0	-1.356465	0.453500	-4.172566
42	1	0	-2.391774	1.346049	-3.042926
43	6	0	-1.096655	-1.860248	-2.568581
44	1	0	-0.313721	-1.607780	-1.842809
45	1	0	-1.506505	-2.841088	-2.299076
46	1	0	-0.617307	-1.949239	-3.552086
47	6	0	-3.187224	-1.267384	-3.734133
48	1	0	-3.640172	-2.239762	-3.510346
49	1	0	-3.987869	-0.542055	-3.922372
50	1	0	-2.624902	-1.377441	-4.667964
51	15	0	3.443905	-1.469393	0.000569
52	6	0	4.524302	-1.066560	1.438924
53	1	0	5.496644	-1.568090	1.365187
54	1	0	4.677991	0.015767	1.483718
55	1	0	4.026855	-1.375119	2.363191

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
56	6	0	4.529823	-1.056170	-1.430657
57	1	0	5.501637	-1.558747	-1.357175
58	1	0	4.035640	-1.357401	-2.359074
59	1	0	4.684239	0.026385	-1.466651
60	6	0	3.463003	-3.311701	-0.006006
61	1	0	2.935126	-3.673563	-0.893349
62	1	0	4.486131	-3.706155	-0.005032
63	1	0	2.930998	-3.679815	0.876287

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	8.7709	16.6405	25.1396
Reduced masse	2.8601	4.0856	5.9323
Frequency Constant	0.0001	0.0007	0.0019
IR Intensity	0.0007	0.1921	0.7666
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.542480
Thermal correction to Energy			0.575339
Thermal correction to Enthalpy			0.576284
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.474048
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.221948
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.189089
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.188145
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.290380

D.1.2.2 Composé II



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.247557	3.604753	0.431242
2	6	0	3.670434	3.809742	-0.881023
3	6	0	3.017409	3.146804	-1.923056
4	6	0	1.957559	2.286914	-1.657620
5	6	0	1.522408	2.062961	-0.339618
6	6	0	2.184798	2.742979	0.696394
7	1	0	3.740672	4.121676	1.251301
8	1	0	4.495989	4.484595	-1.092610
9	1	0	3.334634	3.306147	-2.950946
10	1	0	1.451747	1.778702	-2.474765
11	1	0	1.857579	2.589667	1.723226
12	6	0	0.400554	1.151583	-0.004818

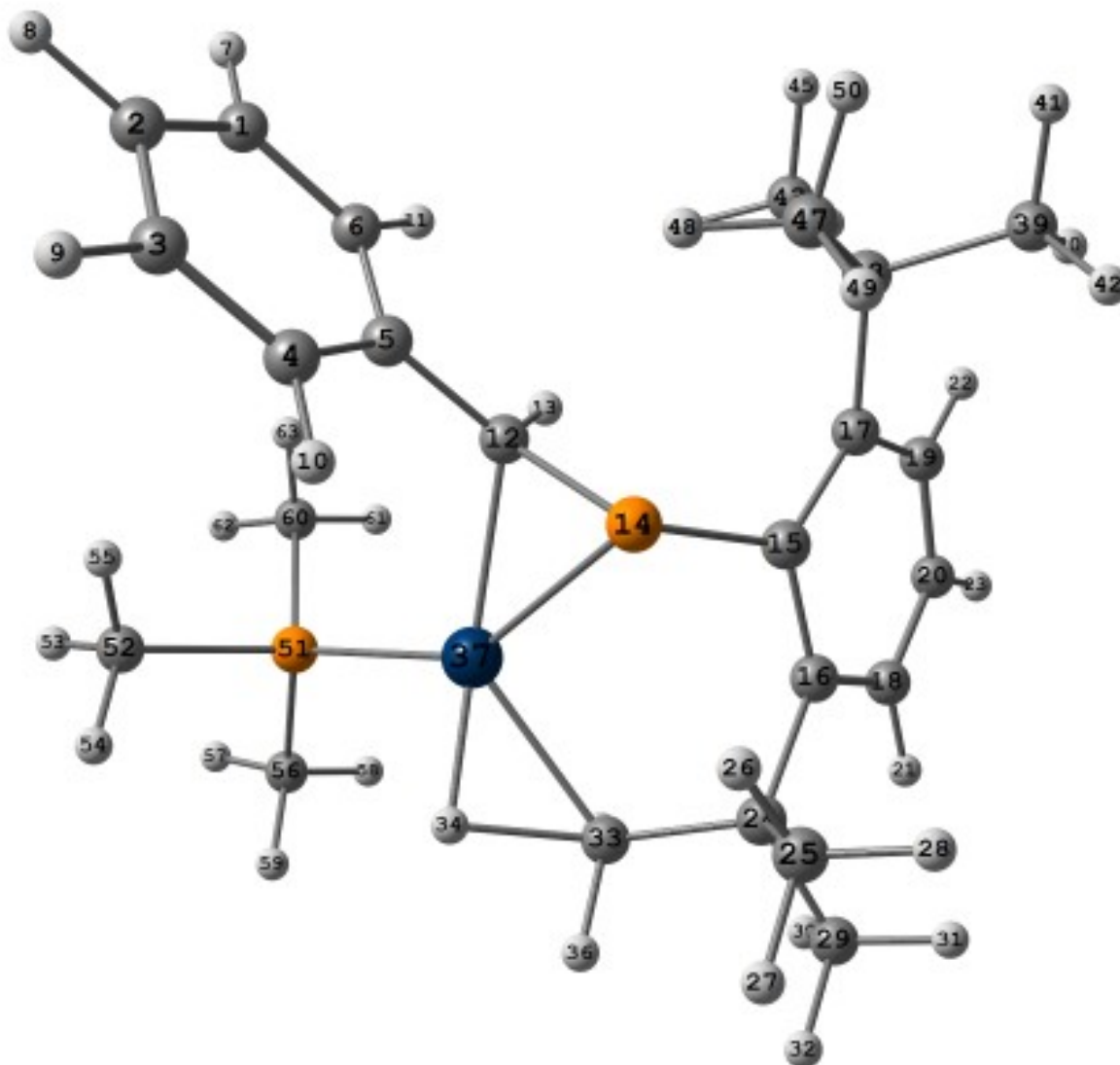
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
13	1	0	0.024934	1.306615	1.010581
14	15	0	-0.770912	0.504489	-1.204499
15	6	0	-2.242220	0.163059	-0.098872
16	6	0	-2.748085	-1.173986	0.012070
17	6	0	-2.768232	1.182857	0.745601
18	6	0	-3.501998	-1.494299	1.144997
19	6	0	-3.493987	0.780676	1.879401
20	6	0	-3.808873	-0.545430	2.113353
21	1	0	-3.858514	-2.507128	1.290704
22	1	0	-3.837653	1.528920	2.588046
23	1	0	-4.352878	-0.833152	3.009842
24	6	0	-2.577902	-2.279234	-1.069014
25	6	0	-2.746690	-1.699902	-2.487244
26	1	0	-1.959704	-0.989299	-2.754152
27	1	0	-2.716565	-2.511351	-3.225124
28	1	0	-3.711470	-1.188710	-2.584841
29	6	0	-3.677223	-3.356475	-0.926673
30	1	0	-3.549561	-3.978649	-0.033972
31	1	0	-4.679072	-2.913455	-0.898871
32	1	0	-3.630822	-4.029275	-1.790810
33	6	0	-1.235440	-3.029756	-0.963347
34	1	0	-0.378337	-2.375992	-1.221088
35	1	0	-1.081373	-3.418529	0.048882
36	1	0	-1.212493	-3.872628	-1.667164
37	78	0	0.881012	-0.875128	-0.179169
38	6	0	-2.757177	2.721297	0.500848
39	6	0	-4.239986	3.176985	0.490588
40	1	0	-4.757573	2.974299	1.432421
41	1	0	-4.294453	4.257853	0.311264
42	1	0	-4.794260	2.671839	-0.308881
43	6	0	-2.023434	3.467001	1.632051
44	1	0	-0.953355	3.234978	1.632978
45	1	0	-2.126116	4.551106	1.496115
46	1	0	-2.424929	3.217310	2.620257
47	6	0	-2.185692	3.203549	-0.842435
48	1	0	-1.097329	3.152229	-0.895160
49	1	0	-2.599151	2.642273	-1.687523
50	1	0	-2.463650	4.256355	-0.979471
51	15	0	2.701580	-1.727769	0.870223
52	6	0	4.291643	-0.962725	0.346877
53	1	0	5.140325	-1.363531	0.913913
54	1	0	4.448209	-1.148346	-0.719931

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
55	1	0	4.230141	0.119719	0.493257
56	6	0	3.064920	-3.532406	0.708271
57	1	0	3.974487	-3.810849	1.253617
58	1	0	2.223013	-4.112892	1.098796
59	1	0	3.191962	-3.786470	-0.348896
60	6	0	2.733444	-1.497051	2.698500
61	1	0	1.870691	-1.999622	3.146023
62	1	0	3.655073	-1.895505	3.139089
63	1	0	2.658150	-0.429110	2.924365

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	15.8012	18.8037	28.4007
Reduced masse	3.9544	3.0641	3.7893
Frequency Constant	0.0006	0.0006	0.0018
IR Intensity	0.2182	0.0972	0.2300
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.541622
Thermal correction to Energy			0.574258
Thermal correction to Enthalpy			0.575202
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.475436
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.217849
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.185214
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.184270
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.284035

D.1.2.3 II-Ts-III



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.909564	3.961215	0.360033
2	6	0	3.546733	3.926448	-0.877996
3	6	0	3.172003	2.952356	-1.806785
4	6	0	2.182274	2.023981	-1.500023
5	6	0	1.525819	2.043069	-0.254406
6	6	0	1.911759	3.034804	0.663943
7	1	0	3.182919	4.715884	1.094219
8	1	0	4.322735	4.648180	-1.119800

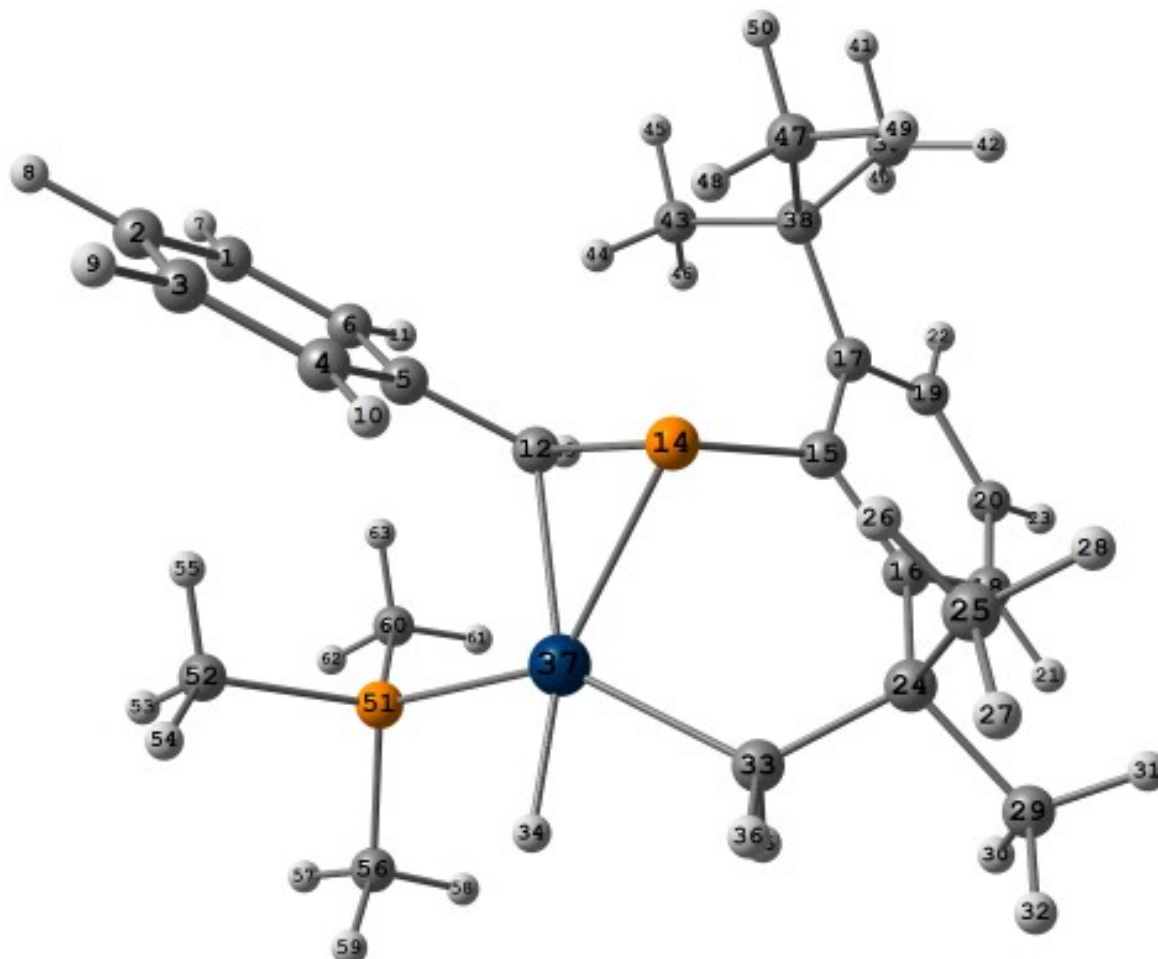
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
9	1	0	3.657362	2.914709	-2.779615
10	1	0	1.905356	1.267246	-2.230360
11	1	0	1.412936	3.083106	1.630533
12	6	0	0.457799	1.075590	0.104522
13	1	0	0.076528	1.230363	1.117664
14	15	0	-0.739270	0.527463	-1.138215
15	6	0	-2.252369	0.114039	-0.135781
16	6	0	-2.608783	-1.267506	-0.021809
17	6	0	-3.000879	1.102334	0.559095
18	6	0	-3.562698	-1.630207	0.931975
19	6	0	-3.914300	0.660357	1.532255
20	6	0	-4.173066	-0.680945	1.743544
21	1	0	-3.837083	-2.669267	1.066764
22	1	0	-4.446525	1.389039	2.136421
23	1	0	-4.880546	-0.989781	2.509442
24	6	0	-2.011147	-2.375576	-0.921289
25	6	0	-2.126183	-2.018269	-2.415376
26	1	0	-1.545294	-1.135887	-2.692509
27	1	0	-1.762465	-2.854138	-3.026424
28	1	0	-3.173598	-1.834122	-2.680527
29	6	0	-2.794145	-3.704363	-0.767262
30	1	0	-2.688260	-4.148267	0.228989
31	1	0	-3.861665	-3.568125	-0.973558
32	1	0	-2.410174	-4.433603	-1.489331
33	6	0	-0.555100	-2.770236	-0.535665
34	1	0	0.943474	-2.501676	-0.829385
35	1	0	-0.532751	-3.129868	0.499697
36	1	0	-0.311880	-3.640010	-1.162482
37	78	0	0.757580	-1.018473	-0.222974
38	6	0	-2.983686	2.642869	0.346964
39	6	0	-4.445372	3.111397	0.133240
40	1	0	-5.097635	2.902501	0.985773
41	1	0	-4.463347	4.195516	-0.032038
42	1	0	-4.882150	2.627704	-0.748132
43	6	0	-2.414838	3.339887	1.598246
44	1	0	-1.367810	3.061352	1.759021
45	1	0	-2.457601	4.430111	1.479159
46	1	0	-2.975110	3.078966	2.503003
47	6	0	-2.217765	3.161589	-0.880529
48	1	0	-1.133520	3.093196	-0.776640
49	1	0	-2.511230	2.641033	-1.798568
50	1	0	-2.458019	4.224065	-1.015262

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
51	15	0	2.712709	-1.344184	0.996472
52	6	0	4.264171	-1.050926	0.051606
53	1	0	5.151665	-1.195380	0.678904
54	1	0	4.307347	-1.737393	-0.799578
55	1	0	4.255853	-0.027719	-0.336069
56	6	0	2.985328	-3.021239	1.710126
57	1	0	3.919990	-3.073901	2.280754
58	1	0	2.149494	-3.275539	2.369759
59	1	0	3.016680	-3.758659	0.901726
60	6	0	2.925820	-0.256332	2.463379
61	1	0	2.092553	-0.408851	3.156406
62	1	0	3.868936	-0.462649	2.982627
63	1	0	2.914329	0.787548	2.135497

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	-710.7747	21.4066	29.7935
Reduced masse	1.1664	4.3561	3.5711
Frequency Constant	0.3472	0.0012	0.0019
IR Intensity	154.3778	0.1745	0.1639
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.538361
Thermal correction to Energy			0.569813
Thermal correction to Enthalpy			0.570758
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.476192
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.194594
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.163142
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.162197
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.256763

D.1.2.4 Composé III



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.215964	3.616826	0.082864
2	6	0	3.752806	3.492905	-1.195971
3	6	0	3.231293	2.526688	-2.060749
4	6	0	2.197922	1.691681	-1.650193
5	6	0	1.645101	1.798409	-0.359278
6	6	0	2.174039	2.783565	0.492185
7	1	0	3.601964	4.368549	0.767539
8	1	0	4.563336	4.140921	-1.519064
9	1	0	3.637589	2.419859	-3.063910
10	1	0	1.812619	0.935166	-2.329380
11	1	0	1.750546	2.909822	1.487055
12	6	0	0.522886	0.941579	0.102167

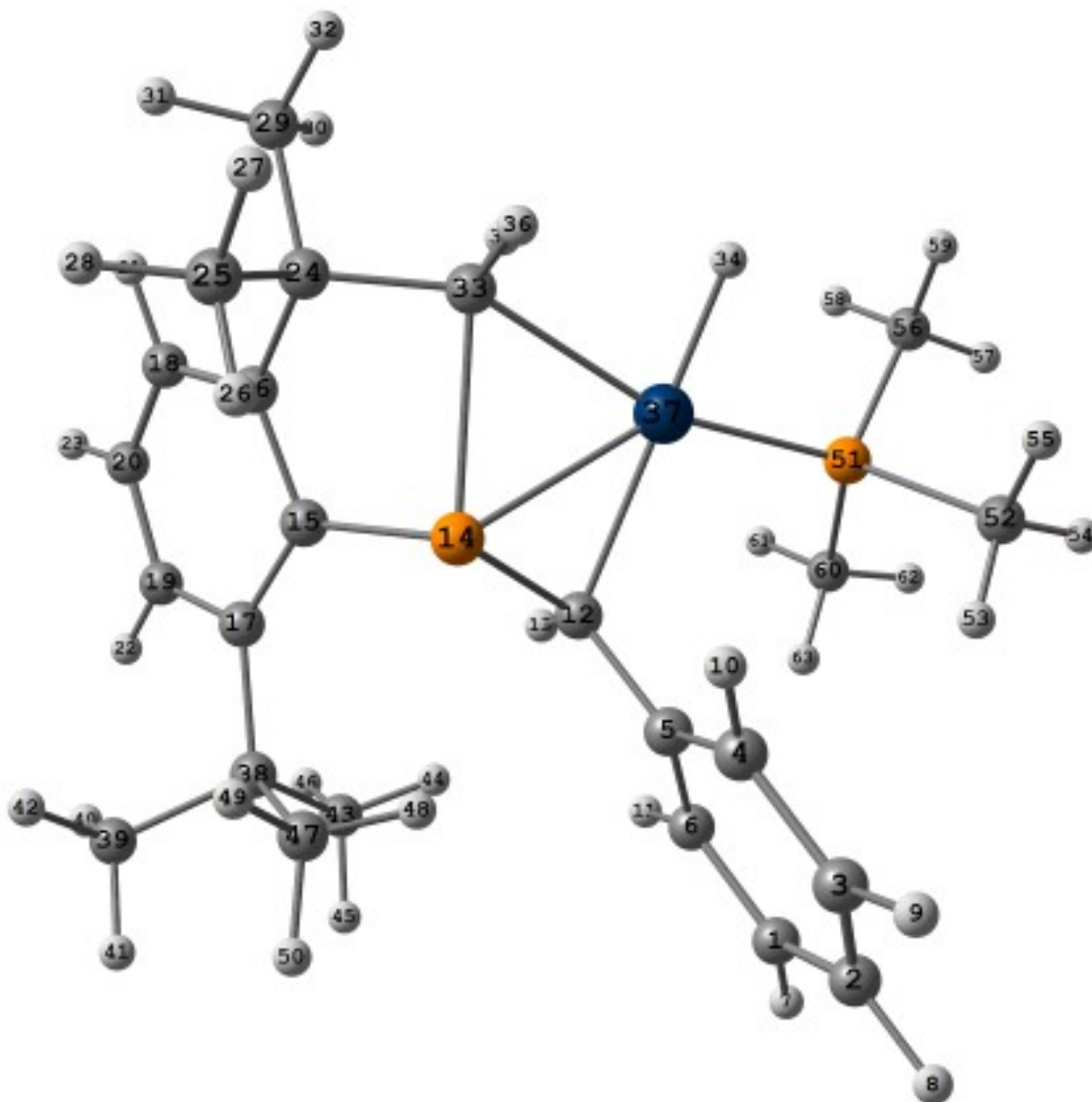
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
13	1	0	0.226008	1.113086	1.136909
14	15	0	-0.726577	0.450656	-1.057367
15	6	0	-2.262300	0.244965	-0.031566
16	6	0	-2.791419	-1.074387	0.038624
17	6	0	-2.918128	1.317452	0.640253
18	6	0	-3.803947	-1.343624	0.962231
19	6	0	-3.908583	0.972311	1.573929
20	6	0	-4.316789	-0.337488	1.769905
21	1	0	-4.202981	-2.346401	1.059667
22	1	0	-4.394887	1.749237	2.151659
23	1	0	-5.079159	-0.565035	2.511383
24	6	0	-2.328427	-2.165372	-0.938675
25	6	0	-2.629816	-1.716360	-2.387674
26	1	0	-2.022585	-0.865502	-2.708592
27	1	0	-2.421072	-2.542739	-3.078429
28	1	0	-3.685179	-1.439544	-2.495639
29	6	0	-3.117530	-3.477613	-0.743614
30	1	0	-2.985218	-3.895135	0.261125
31	1	0	-4.191183	-3.346615	-0.927650
32	1	0	-2.749649	-4.223639	-1.457234
33	6	0	-0.839130	-2.563579	-0.777339
34	1	0	1.306687	-2.722969	-0.330267
35	1	0	-0.792942	-3.297907	0.036279
36	1	0	-0.534643	-3.094076	-1.688127
37	78	0	0.731978	-1.248758	-0.188208
38	6	0	-2.713396	2.834229	0.363019
39	6	0	-3.977737	3.633381	0.754996
40	1	0	-4.120864	3.697362	1.839280
41	1	0	-3.872980	4.661855	0.390891
42	1	0	-4.885194	3.208868	0.311144
43	6	0	-1.547015	3.435516	1.169875
44	1	0	-0.578420	3.096607	0.800655
45	1	0	-1.563404	4.530046	1.088564
46	1	0	-1.628762	3.176094	2.232357
47	6	0	-2.500826	3.110168	-1.136624
48	1	0	-1.574384	2.676754	-1.526521
49	1	0	-3.331776	2.713269	-1.731244
50	1	0	-2.444249	4.192045	-1.308578
51	15	0	2.685539	-1.145516	1.078031
52	6	0	4.235375	-0.566276	0.280059
53	1	0	5.081866	-0.651158	0.971372
54	1	0	4.430188	-1.178681	-0.605647

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
55	1	0	4.125553	0.473283	-0.037996
56	6	0	3.176207	-2.796690	1.723879
57	1	0	4.056567	-2.723489	2.373077
58	1	0	2.344184	-3.228567	2.288147
59	1	0	3.396892	-3.462294	0.884210
60	6	0	2.593267	-0.156455	2.624118
61	1	0	1.707638	-0.455720	3.192737
62	1	0	3.487300	-0.312853	3.238296
63	1	0	2.512959	0.904552	2.377660

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	19.0966	30.5518	35.5861
Reduced masse	4.1123	3.7396	3.2545
Frequency Constant	0.0009	0.0021	0.0024
IR Intensity	0.3078	0.1954	0.4140
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.541148
Thermal correction to Energy			0.572475
Thermal correction to Enthalpy			0.573419
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.479662
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.205822
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.174495
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.173551
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.267308

D.1.2.5 Composé III-Ts-IV



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.373403	4.008594	-0.040122
2	6	0	-2.878109	3.995142	1.258355
3	6	0	-2.538643	2.934524	2.101759
4	6	0	-1.720162	1.902242	1.652607
5	6	0	-1.199295	1.895125	0.342236
6	6	0	-1.544337	2.979762	-0.486636
7	1	0	-2.616814	4.828741	-0.712151

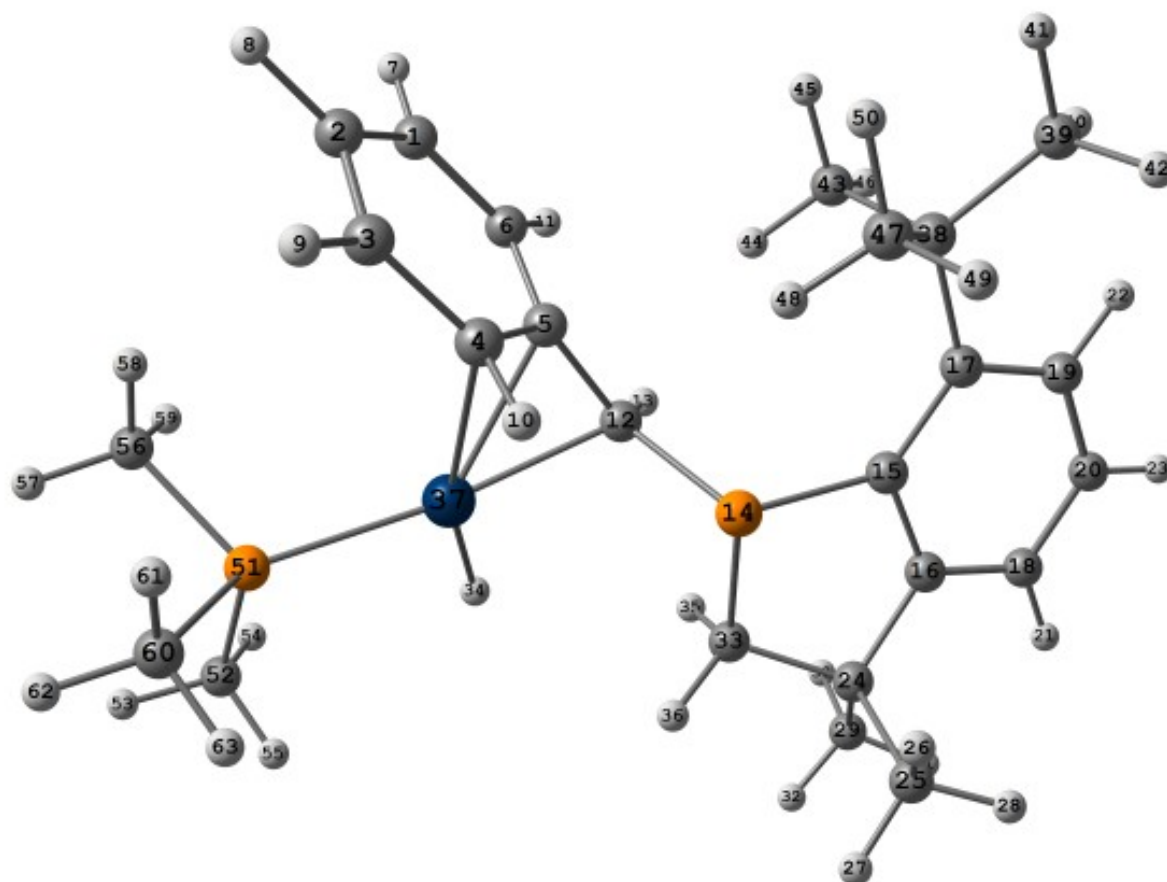
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
8	1	0	-3.519561	4.798341	1.611347
9	1	0	-2.917007	2.909040	3.121448
10	1	0	-1.472042	1.082691	2.323184
11	1	0	-1.146243	3.019338	-1.499031
12	6	0	-0.311219	0.819884	-0.162095
13	1	0	0.054474	0.992680	-1.175594
14	15	0	0.863721	0.080851	0.976245
15	6	0	2.443862	-0.030846	-0.009143
16	6	0	2.980739	-1.336547	-0.037718
17	6	0	3.156089	1.033048	-0.621101
18	6	0	4.075487	-1.641758	-0.838470
19	6	0	4.217177	0.667041	-1.471304
20	6	0	4.654906	-0.640335	-1.611596
21	1	0	4.470796	-2.652115	-0.873624
22	1	0	4.734763	1.440122	-2.029376
23	1	0	5.476702	-0.869516	-2.285661
24	6	0	2.359813	-2.332893	0.925543
25	6	0	2.869578	-2.034798	2.354539
26	1	0	2.588616	-1.035374	2.699531
27	1	0	2.453632	-2.763637	3.061362
28	1	0	3.962479	-2.109764	2.389241
29	6	0	2.737784	-3.789295	0.604563
30	1	0	2.500788	-4.047568	-0.434032
31	1	0	3.805700	-3.974457	0.772389
32	1	0	2.181861	-4.470172	1.259151
33	6	0	0.814829	-2.253029	0.842344
34	1	0	-1.658673	-2.711272	0.232952
35	1	0	0.553440	-2.911237	0.005082
36	1	0	0.377937	-2.661620	1.756641
37	78	0	-1.088295	-1.212608	0.021080
38	6	0	2.954293	2.553430	-0.401070
39	6	0	4.335390	3.245590	-0.292399
40	1	0	4.901485	3.233261	-1.228387
41	1	0	4.189883	4.298727	-0.024517
42	1	0	4.953097	2.780500	0.484252
43	6	0	2.205446	3.177779	-1.592470
44	1	0	1.197278	2.767431	-1.689626
45	1	0	2.116442	4.263663	-1.460824
46	1	0	2.738472	2.993050	-2.532610
47	6	0	2.230618	2.889758	0.911833
48	1	0	1.173931	2.619120	0.905143
49	1	0	2.712306	2.401289	1.766944

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
50	1	0	2.272870	3.972266	1.083152
51	15	0	-3.107073	-0.853015	-0.850823
52	6	0	-4.360433	-0.253086	0.344962
53	1	0	-4.029466	0.702339	0.762154
54	1	0	-5.334540	-0.126333	-0.141264
55	1	0	-4.451421	-0.975141	1.161841
56	6	0	-3.883163	-2.357730	-1.562901
57	1	0	-4.862820	-2.128120	-1.997670
58	1	0	-3.229501	-2.770717	-2.336903
59	1	0	-3.993955	-3.109193	-0.776589
60	6	0	-3.218252	0.340462	-2.239306
61	1	0	-2.554175	0.018312	-3.047005
62	1	0	-4.245098	0.400820	-2.617439
63	1	0	-2.902351	1.328016	-1.893520

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	-220.4843	12.8278	28.0349
Reduced masse	6.2816	4.3154	3.8292
Frequency Constant	0.1799	0.0004	0.0018
IR Intensity	8.2652	0.1706	0.1812
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.539320
Thermal correction to Energy			0.570364
Thermal correction to Enthalpy			0.571308
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.477677
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.189173
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.158129
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.157185
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.250816

D.1.2.6 Composé IV



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.820568	3.509117	-0.926758
2	6	0	-2.444979	3.581692	0.337696
3	6	0	-2.152035	2.629812	1.291699
4	6	0	-1.238830	1.583030	1.017148
5	6	0	-0.574629	1.516027	-0.249685
6	6	0	-0.924167	2.505465	-1.219832
7	1	0	-2.048283	4.259279	-1.680695
8	1	0	-3.139300	4.388806	0.556005
9	1	0	-2.598827	2.689074	2.281726
10	1	0	-0.877779	0.964995	1.837322
11	1	0	-0.453812	2.458832	-2.198649
12	6	0	0.214005	0.324243	-0.581807
13	1	0	0.578773	0.298312	-1.611989
14	15	0	1.328629	-0.464833	0.664510

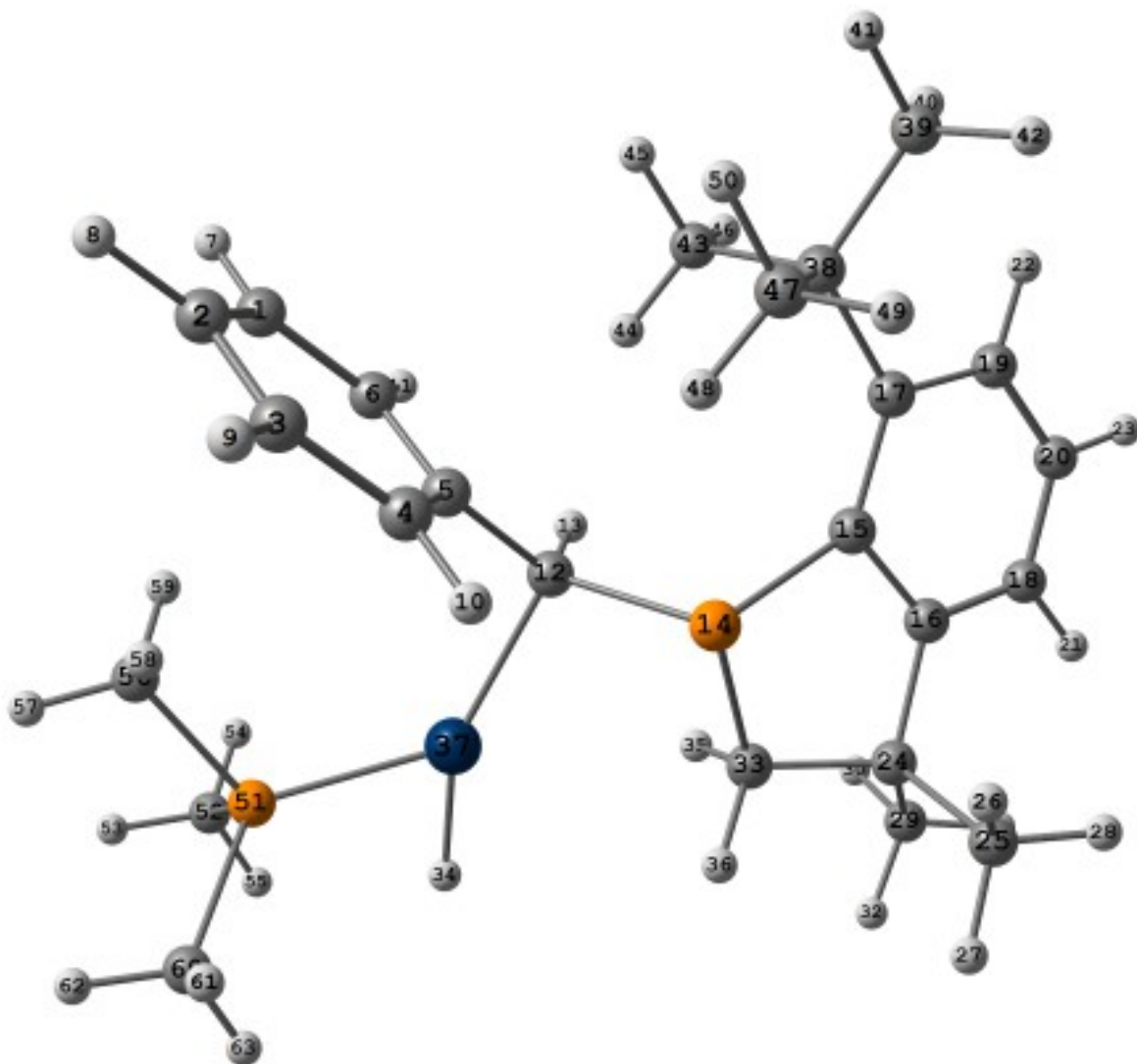
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
15	6	0	3.106815	-0.303410	0.093900
16	6	0	3.641478	-1.599351	-0.105726
17	6	0	3.961735	0.828495	-0.008207
18	6	0	4.976001	-1.783999	-0.461531
19	6	0	5.293138	0.594972	-0.386866
20	6	0	5.799502	-0.679121	-0.619384
21	1	0	5.369773	-2.785633	-0.614433
22	1	0	5.970751	1.433135	-0.499477
23	1	0	6.840434	-0.802739	-0.909297
24	6	0	2.713917	-2.778495	0.176541
25	6	0	2.950449	-3.263191	1.621600
26	1	0	2.758435	-2.462993	2.345441
27	1	0	2.285542	-4.103854	1.858118
28	1	0	3.985678	-3.597746	1.756678
29	6	0	2.920082	-3.953145	-0.789764
30	1	0	2.847778	-3.625410	-1.833046
31	1	0	3.895093	-4.435573	-0.650798
32	1	0	2.152454	-4.718066	-0.619486
33	6	0	1.295025	-2.215819	0.027976
34	1	0	-1.615653	-1.764950	-1.031761
35	1	0	0.999586	-2.196747	-1.028105
36	1	0	0.550444	-2.810532	0.567616
37	78	0	-1.770289	-0.386072	-0.291798
38	6	0	3.525470	2.291280	0.223514
39	6	0	4.727821	3.234880	0.427040
40	1	0	5.336509	3.347391	-0.477008
41	1	0	4.356768	4.233799	0.684822
42	1	0	5.378655	2.898819	1.242775
43	6	0	2.763062	2.789134	-1.018535
44	1	0	1.880833	2.177910	-1.215254
45	1	0	2.434363	3.827040	-0.878528
46	1	0	3.406626	2.750350	-1.905495
47	6	0	2.654688	2.436648	1.481761
48	1	0	1.720375	1.873299	1.426411
49	1	0	3.194031	2.091304	2.371568
50	1	0	2.391124	3.491137	1.630263
51	15	0	-3.946139	-0.855151	0.123346
52	6	0	-4.602926	-2.414655	-0.595198
53	1	0	-5.664904	-2.554110	-0.362982
54	1	0	-4.467746	-2.393510	-1.680865
55	1	0	-4.030224	-3.260013	-0.201702
56	6	0	-5.137810	0.405790	-0.492933

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
57	1	0	-6.170066	0.155762	-0.221521
58	1	0	-4.876427	1.383166	-0.075563
59	1	0	-5.056851	0.472330	-1.582219
60	6	0	-4.403431	-1.013072	1.900847
61	1	0	-4.185508	-0.073003	2.416424
62	1	0	-5.465945	-1.253347	2.022993
63	1	0	-3.800393	-1.801081	2.362184

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	7.1320	19.5997	24.9735
Reduced masse	2.9259	4.4370	4.3347
Frequency Constant	0.0001	0.0010	0.0016
IR Intensity	0.0516	0.1876	1.1872
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.539799
Thermal correction to Energy			0.571624
Thermal correction to Enthalpy			0.572568
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.475194
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.243329
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.211505
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.210560
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.307934

D.1.2.7 IV-Ts-V



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.497826	3.938964	-0.630500
2	6	0	-1.759368	4.299618	0.691379
3	6	0	-1.432553	3.401107	1.709628
4	6	0	-0.867185	2.163756	1.412717
5	6	0	-0.596001	1.779233	0.083968
6	6	0	-0.925143	2.703663	-0.926656
7	1	0	-1.732638	4.627582	-1.439802
8	1	0	-2.199545	5.265577	0.925434
9	1	0	-1.617518	3.667121	2.748566

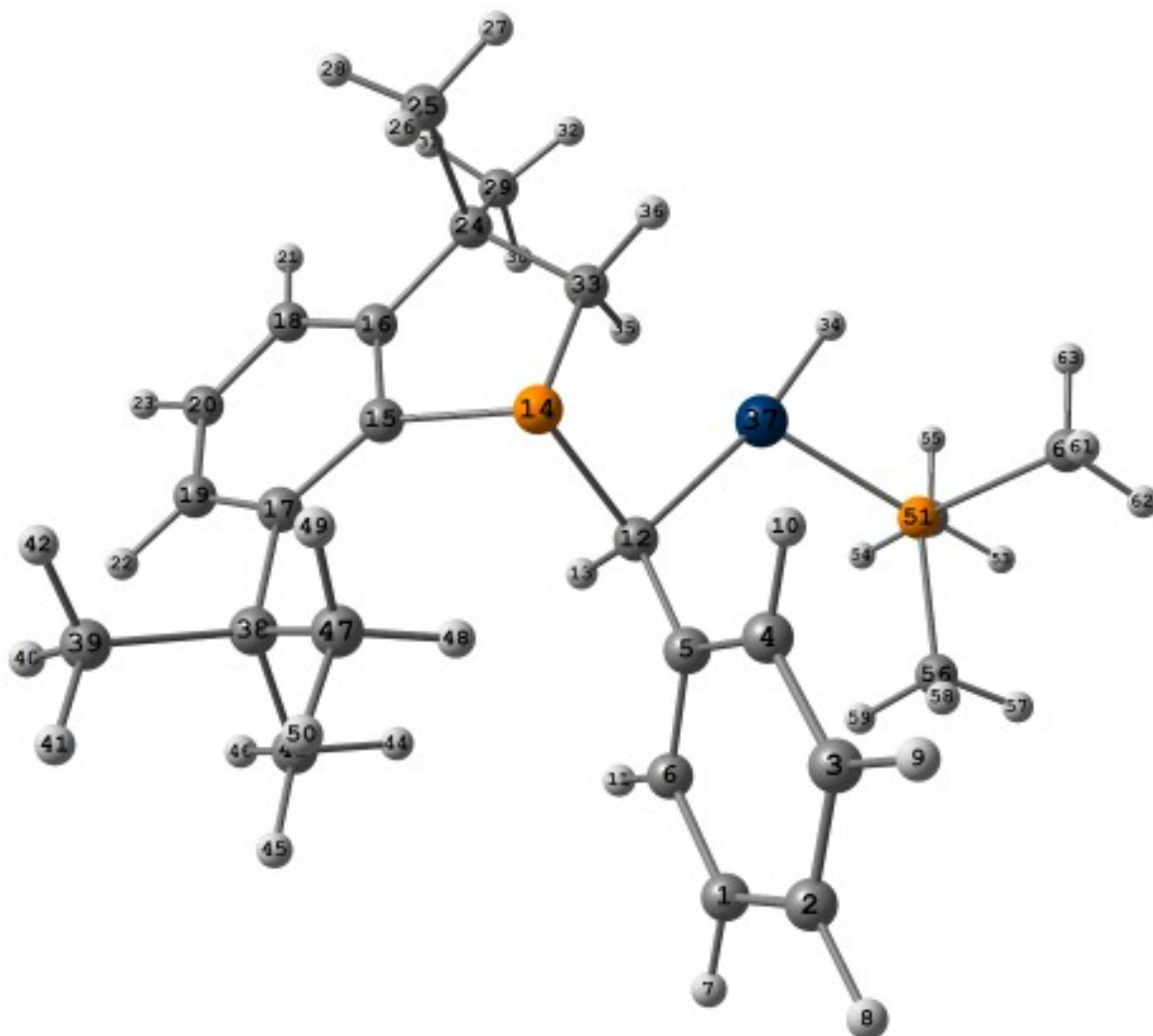
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
10	1	0	-0.617642	1.475833	2.217470
11	1	0	-0.726877	2.439900	-1.964179
12	6	0	-0.039091	0.432570	-0.270801
13	1	0	0.326997	0.431007	-1.307320
14	15	0	1.242867	-0.286697	0.883664
15	6	0	2.925245	-0.341182	0.055753
16	6	0	3.345425	-1.689975	-0.051632
17	6	0	3.827653	0.697608	-0.305934
18	6	0	4.592366	-2.022986	-0.575498
19	6	0	5.062581	0.313659	-0.852907
20	6	0	5.444897	-1.014607	-1.000501
21	1	0	4.895605	-3.064103	-0.651466
22	1	0	5.764231	1.076367	-1.169524
23	1	0	6.415144	-1.254665	-1.429248
24	6	0	2.413141	-2.751632	0.525560
25	6	0	2.833369	-3.050938	1.978737
26	1	0	2.793578	-2.148162	2.598121
27	1	0	2.168548	-3.801952	2.424709
28	1	0	3.858232	-3.438559	2.012523
29	6	0	2.406837	-4.059217	-0.277299
30	1	0	2.199450	-3.873495	-1.337427
31	1	0	3.363490	-4.590142	-0.205346
32	1	0	1.632452	-4.733351	0.109268
33	6	0	1.020900	-2.103917	0.497502
34	1	0	-2.470806	-2.282394	-0.256637
35	1	0	0.600092	-2.217880	-0.515191
36	1	0	0.333882	-2.580927	1.207755
37	78	0	-1.730469	-0.884640	-0.231105
38	6	0	3.544299	2.208860	-0.167599
39	6	0	4.835130	3.050888	-0.229792
40	1	0	5.306673	3.033397	-1.218685
41	1	0	4.586797	4.097114	-0.016670
42	1	0	5.573539	2.724112	0.511833
43	6	0	2.648567	2.665562	-1.333854
44	1	0	1.690343	2.144385	-1.331357
45	1	0	2.444508	3.741443	-1.262442
46	1	0	3.140725	2.472502	-2.294833
47	6	0	2.885560	2.541580	1.180112
48	1	0	1.909421	2.069930	1.312651
49	1	0	3.522603	2.223944	2.014080
50	1	0	2.730693	3.624297	1.260260
51	15	0	-3.867315	-0.524459	-0.184386

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
52	6	0	-4.824415	-1.103693	-1.638234
53	1	0	-5.864768	-0.764708	-1.573597
54	1	0	-4.371845	-0.707563	-2.551655
55	1	0	-4.797525	-2.195815	-1.685826
56	6	0	-4.204311	1.273159	-0.117882
57	1	0	-5.284706	1.458117	-0.091950
58	1	0	-3.729947	1.703917	0.768389
59	1	0	-3.764583	1.758881	-0.992619
60	6	0	-4.782540	-1.198977	1.255183
61	1	0	-4.305098	-0.857178	2.177866
62	1	0	-5.825565	-0.862106	1.241193
63	1	0	-4.749876	-2.291755	1.233989

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	-82.4077	16.2117	22.9500
Reduced masse	9.5819	3.5607	3.8279
Frequency Constant	0.0383	0.0006	0.0012
IR Intensity	8.1964	0.3797	1.0038
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.539017
Thermal correction to Energy			0.570211
Thermal correction to Enthalpy			0.571155
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.475840
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.207602
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.176408
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.176408
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.270779

D.1.2.8 Composé V



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.229319	4.201283	-0.620966
2	6	0	-1.701347	4.544527	0.645033
3	6	0	-1.639042	3.595720	1.668830
4	6	0	-1.127714	2.323623	1.425970
5	6	0	-0.653243	1.952814	0.151927
6	6	0	-0.709519	2.929649	-0.858390
7	1	0	-1.259567	4.928680	-1.429579
8	1	0	-2.103031	5.536515	0.835446
9	1	0	-1.993428	3.849047	2.665964
10	1	0	-1.086948	1.594936	2.233020

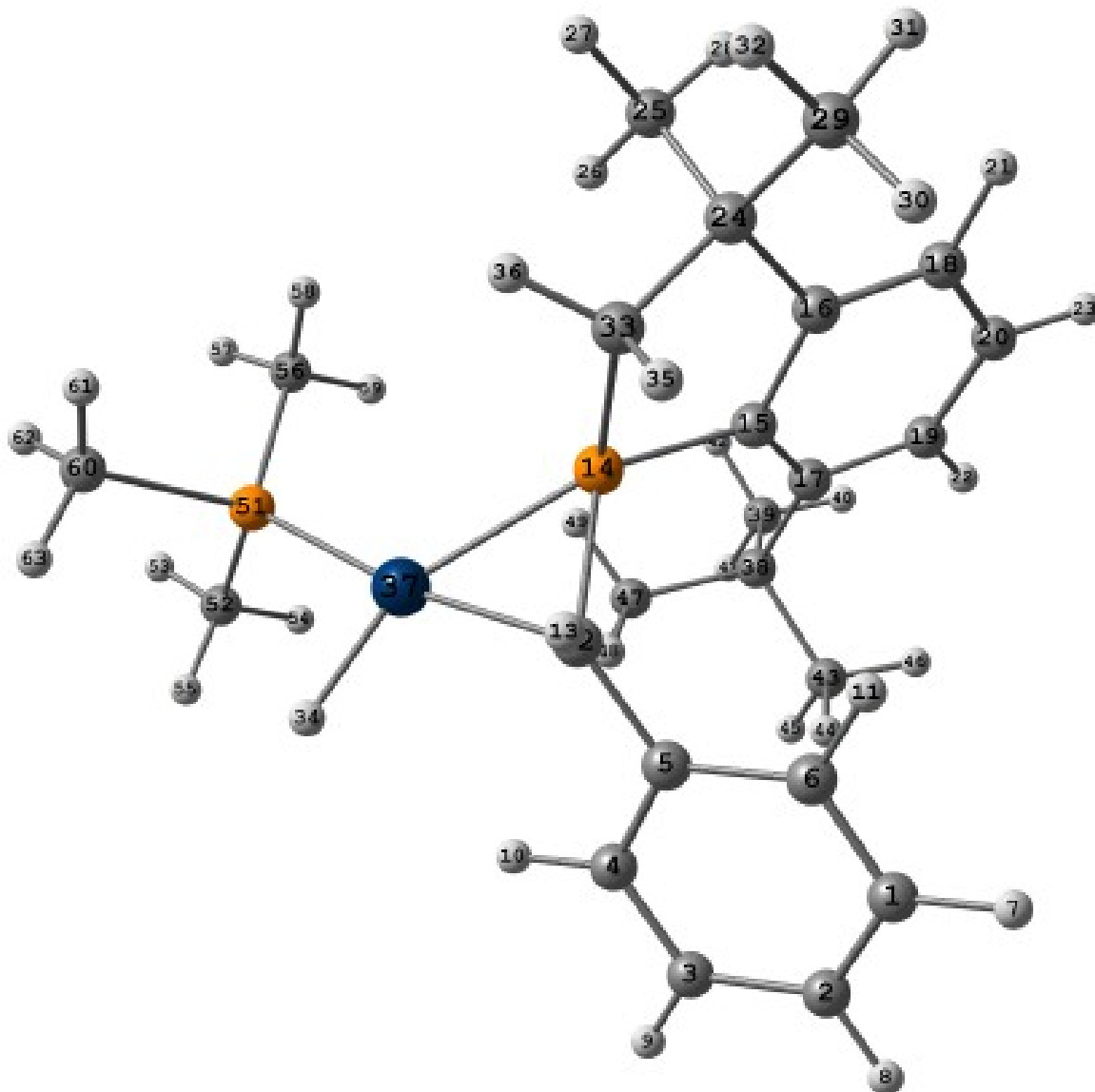
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
11	1	0	-0.346904	2.677578	-1.853670
12	6	0	-0.148953	0.581844	-0.137628
13	1	0	0.279106	0.542981	-1.149413
14	15	0	1.109154	-0.091415	1.081933
15	6	0	2.666436	-0.369033	0.089925
16	6	0	2.877360	-1.752664	-0.126824
17	6	0	3.602527	0.567328	-0.412685
18	6	0	3.927939	-2.208107	-0.916221
19	6	0	4.618011	0.067414	-1.247954
20	6	0	4.780605	-1.285180	-1.512240
21	1	0	4.077258	-3.272599	-1.077364
22	1	0	5.315693	0.762446	-1.704836
23	1	0	5.584799	-1.618515	-2.163774
24	6	0	1.959357	-2.705150	0.629412
25	6	0	2.599712	-3.032819	1.994751
26	1	0	2.752035	-2.126100	2.590407
27	1	0	1.962905	-3.719194	2.566865
28	1	0	3.576113	-3.509100	1.850926
29	6	0	1.665695	-4.010685	-0.117899
30	1	0	1.292822	-3.815800	-1.130023
31	1	0	2.559365	-4.640068	-0.198697
32	1	0	0.906535	-4.590950	0.420016
33	6	0	0.657817	-1.903819	0.879015
34	1	0	-2.374378	-2.455381	0.108100
35	1	0	0.061973	-2.125724	-0.072409
36	1	0	0.114237	-2.308901	1.738255
37	78	0	-1.538309	-1.060719	-0.024566
38	6	0	3.627065	2.088649	-0.146188
39	6	0	5.069747	2.538955	0.179591
40	1	0	5.765088	2.402937	-0.654164
41	1	0	5.070160	3.607278	0.426900
42	1	0	5.466693	1.991741	1.042442
43	6	0	3.146865	2.829613	-1.408959
44	1	0	2.112922	2.561959	-1.648686
45	1	0	3.185973	3.915430	-1.254003
46	1	0	3.770769	2.587506	-2.277213
47	6	0	2.770826	2.529643	1.046237
48	1	0	1.699469	2.405474	0.872902
49	1	0	3.039928	1.992381	1.961668
50	1	0	2.930874	3.599899	1.226666
51	15	0	-3.539350	-0.325365	-0.494922
52	6	0	-4.297165	-1.202221	-1.918031

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
53	1	0	-5.310547	-0.829104	-2.105877
54	1	0	-3.684090	-1.045222	-2.810300
55	1	0	-4.328640	-2.273699	-1.705643
56	6	0	-3.771428	1.437781	-0.928521
57	1	0	-4.826395	1.624526	-1.160641
58	1	0	-3.458944	2.074655	-0.097043
59	1	0	-3.156463	1.693111	-1.794778
60	6	0	-4.734258	-0.576647	0.873872
61	1	0	-4.397566	-0.021489	1.753974
62	1	0	-5.731858	-0.225786	0.585089
63	1	0	-4.772788	-1.638802	1.128082

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	15.1916	24.3186	28.7748
Reduced masse	4.4748	3.0153	3.9755
Frequency Constant	0.0006	0.0011	0.0019
IR Intensity	0.1000	0.0369	0.4278
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.539537
Thermal correction to Energy			0.570886
Thermal correction to Enthalpy			0.571831
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.477090
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.215029
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.183680
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.182736
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.277477

D.1.2.9 Composé VI



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.715341	3.423404	-1.768256
2	6	0	2.073164	4.553609	-1.260089
3	6	0	0.759519	4.446701	-0.806975
4	6	0	0.093213	3.222201	-0.859168
5	6	0	0.722261	2.075839	-1.364862
6	6	0	2.046757	2.202440	-1.818469
7	1	0	3.740049	3.492800	-2.126558

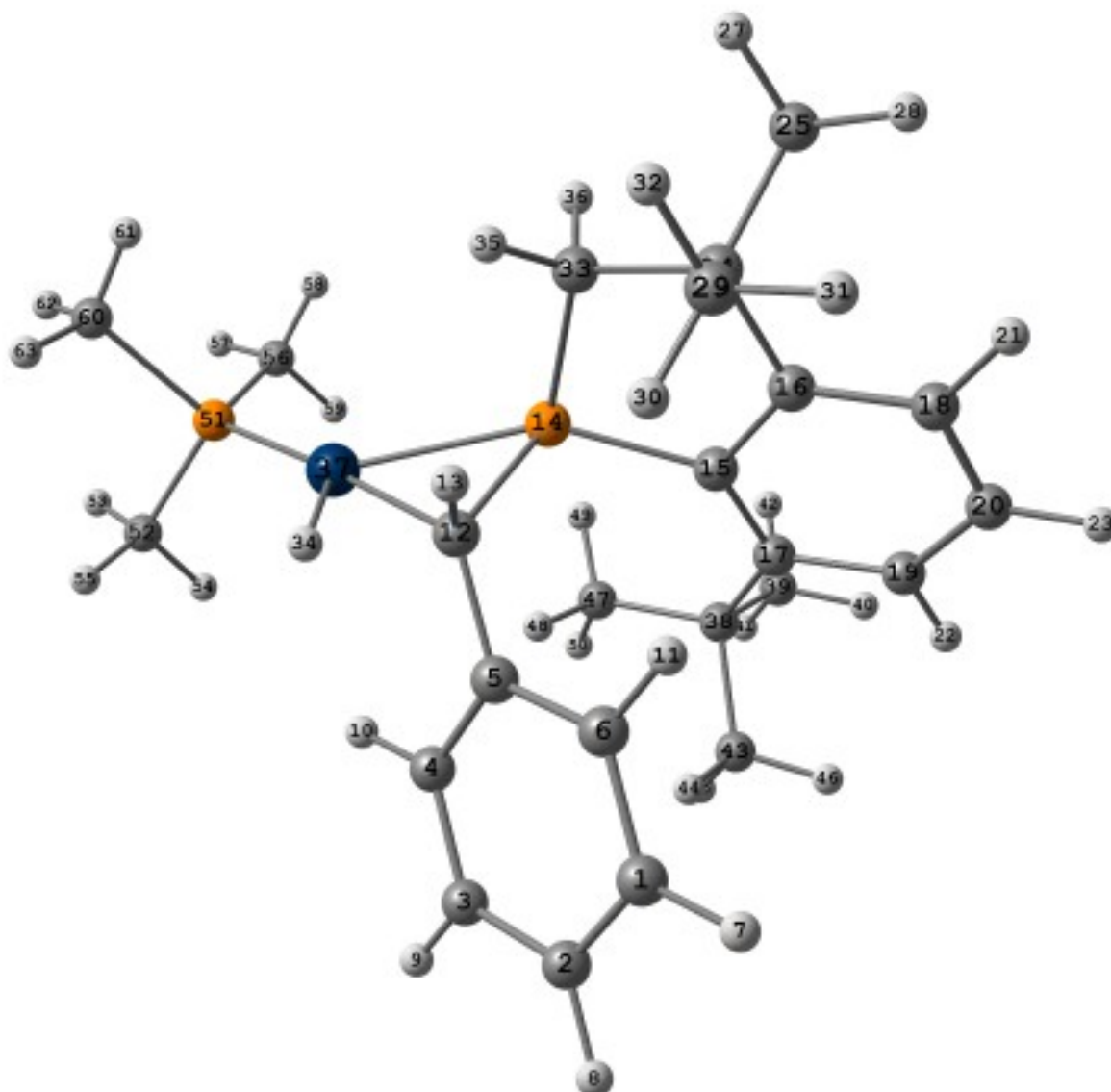
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
8	1	0	2.592669	5.508012	-1.220430
9	1	0	0.246289	5.321377	-0.413691
10	1	0	-0.935972	3.135438	-0.520711
11	1	0	2.554987	1.327136	-2.217650
12	6	0	0.002232	0.769860	-1.497606
13	1	0	-0.042711	0.468738	-2.552183
14	15	0	0.334171	-0.740611	-0.526557
15	6	0	1.956738	-0.972630	0.334649
16	6	0	2.612379	-2.079904	-0.267198
17	6	0	2.594622	-0.248339	1.371099
18	6	0	3.929604	-2.386173	0.055343
19	6	0	3.940359	-0.570987	1.625117
20	6	0	4.608993	-1.598900	0.978133
21	1	0	4.427274	-3.231030	-0.412286
22	1	0	4.483449	0.002645	2.369743
23	1	0	5.650215	-1.803179	1.215277
24	6	0	1.783222	-2.971318	-1.190116
25	6	0	1.168302	-4.102064	-0.339489
26	1	0	0.521799	-3.699019	0.448650
27	1	0	0.566626	-4.770334	-0.968575
28	1	0	1.951443	-4.697738	0.142892
29	6	0	2.597008	-3.587741	-2.335641
30	1	0	3.128567	-2.817719	-2.905975
31	1	0	3.333732	-4.313551	-1.972563
32	1	0	1.929663	-4.121403	-3.022902
33	6	0	0.666880	-2.080908	-1.760072
34	1	0	-2.739863	1.356567	-1.089786
35	1	0	0.992257	-1.604090	-2.691809
36	1	0	-0.243502	-2.648623	-1.974510
37	78	0	-1.768959	0.244685	-0.470808
38	6	0	1.988498	0.823702	2.302879
39	6	0	2.221741	0.383640	3.767843
40	1	0	3.281449	0.301779	4.027666
41	1	0	1.774785	1.120471	4.446298
42	1	0	1.752646	-0.587514	3.965344
43	6	0	2.681976	2.178792	2.063432
44	1	0	2.517080	2.529920	1.040518
45	1	0	2.277531	2.931588	2.751610
46	1	0	3.762955	2.119819	2.233243
47	6	0	0.479237	1.017398	2.152317
48	1	0	0.199327	1.441842	1.184769
49	1	0	-0.069927	0.080273	2.290427

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
50	1	0	0.132005	1.724869	2.915698
51	15	0	-3.491995	-0.602638	0.743931
52	6	0	-4.316174	0.592845	1.877716
53	1	0	-5.155531	0.133518	2.412995
54	1	0	-3.587901	0.966186	2.604327
55	1	0	-4.678750	1.444620	1.294702
56	6	0	-3.138696	-2.019267	1.871894
57	1	0	-4.031866	-2.347400	2.417017
58	1	0	-2.747624	-2.856068	1.284727
59	1	0	-2.367373	-1.722836	2.589737
60	6	0	-4.905868	-1.242128	-0.247936
61	1	0	-4.559893	-2.058257	-0.889626
62	1	0	-5.718908	-1.605144	0.391421
63	1	0	-5.278702	-0.440800	-0.892643

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	25.7510	27.9699	34.2311
Reduced masse	4.3882	3.4933	3.7281
Frequency Constant	0.0017	0.0016	0.0026
IR Intensity	0.0615	0.4163	0.8200
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.540196
Thermal correction to Energy			0.571889
Thermal correction to Enthalpy			0.572833
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.477150
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.246220
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.214527
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.213583
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.309266

D.1.2.10 Composé VI-Ts-VII



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.610048	2.554486	-2.503296
2	6	0	1.958630	3.764015	-2.260648
3	6	0	0.681028	3.750359	-1.703140
4	6	0	0.059331	2.540177	-1.399827
5	6	0	0.698168	1.315772	-1.643580
6	6	0	1.988206	1.346625	-2.195947
7	1	0	3.608087	2.549399	-2.935026

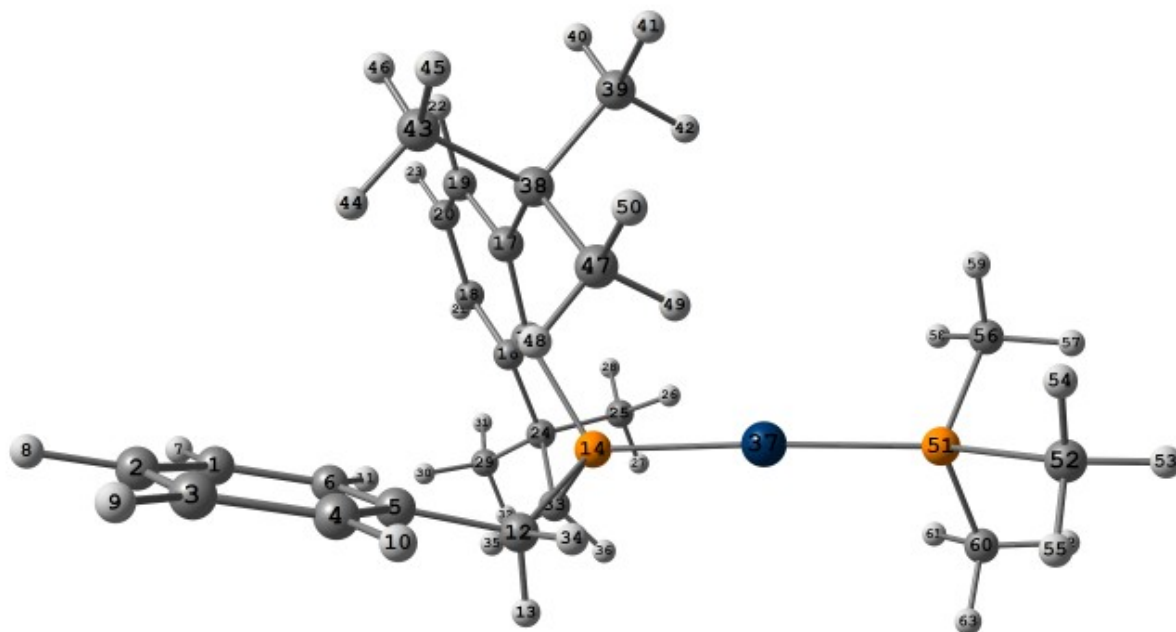
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
8	1	0	2.442246	4.706602	-2.504608
9	1	0	0.159166	4.684895	-1.510898
10	1	0	-0.946143	2.526353	-0.984126
11	1	0	2.511572	0.413414	-2.386593
12	6	0	0.028143	0.001440	-1.376613
13	1	0	0.208606	-0.703882	-2.190526
14	15	0	0.346707	-0.936521	0.256861
15	6	0	2.156933	-0.705924	0.615049
16	6	0	2.888276	-1.776698	0.042277
17	6	0	2.822138	0.298240	1.358026
18	6	0	4.277070	-1.810387	0.128205
19	6	0	4.226163	0.222337	1.404475
20	6	0	4.948943	-0.793653	0.796724
21	1	0	4.835384	-2.626903	-0.323611
22	1	0	4.776460	0.985226	1.946929
23	1	0	6.034204	-0.802668	0.863872
24	6	0	2.116727	-2.887616	-0.671021
25	6	0	2.538894	-4.272357	-0.148226
26	1	0	2.423422	-4.334318	0.939682
27	1	0	1.917153	-5.052864	-0.604174
28	1	0	3.583301	-4.500488	-0.390012
29	6	0	2.384161	-2.833683	-2.186894
30	1	0	2.069550	-1.879464	-2.620299
31	1	0	3.452168	-2.957811	-2.400449
32	1	0	1.841540	-3.636371	-2.701763
33	6	0	0.618935	-2.662208	-0.359821
34	1	0	-1.396514	0.291367	-1.837658
35	1	0	-0.028652	-2.859588	-1.221406
36	1	0	0.289644	-3.336330	0.440274
37	78	0	-1.870987	-0.117030	-0.321974
38	6	0	2.200755	1.455109	2.174056
39	6	0	2.642531	1.302637	3.647678
40	1	0	3.729798	1.340430	3.768519
41	1	0	2.214534	2.114040	4.249486
42	1	0	2.292313	0.350809	4.063896
43	6	0	2.713185	2.802570	1.625529
44	1	0	2.410923	2.941499	0.582960
45	1	0	2.294161	3.627727	2.215425
46	1	0	3.804355	2.883266	1.674820
47	6	0	0.670423	1.509664	2.181960
48	1	0	0.250537	1.664235	1.183584
49	1	0	0.222261	0.605962	2.604102

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
50	1	0	0.353487	2.361044	2.798526
51	15	0	-3.912864	-0.196212	0.578813
52	6	0	-4.828664	1.403893	0.612821
53	1	0	-5.820514	1.288049	1.066195
54	1	0	-4.255365	2.138444	1.186628
55	1	0	-4.935930	1.779372	-0.408857
56	6	0	-4.066662	-0.744648	2.336995
57	1	0	-5.109642	-0.747324	2.675749
58	1	0	-3.651729	-1.752328	2.437924
59	1	0	-3.481623	-0.075470	2.975631
60	6	0	-5.107978	-1.317012	-0.264759
61	1	0	-4.718976	-2.339629	-0.251120
62	1	0	-6.089332	-1.298098	0.224293
63	1	0	-5.213387	-1.008052	-1.308647

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	-936.6832	17.8030	23.1879
Reduced masse	1.1113	2.9135	4.2285
Frequency Constant	0.5745	0.0005	0.0013
IR Intensity	117.4992	0.0433	0.7573
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.538426
Thermal correction to Energy			0.570094
Thermal correction to Enthalpy			0.571038
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.474898
Sum of electronic and zero-point Energies			-1737.212020
Sum of electronic and thermal Energies			-1737.180352
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1737.179408
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1737.275548

D.1.2.11 Composé VII



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-4.976671	-0.601894	-1.561317
2	6	0	-5.402492	-1.929411	-1.546783
3	6	0	-4.454591	-2.949804	-1.588354
4	6	0	-3.096841	-2.639596	-1.644118
5	6	0	-2.651909	-1.310032	-1.663259
6	6	0	-3.618436	-0.296068	-1.619308
7	1	0	-5.705276	0.204239	-1.523999
8	1	0	-6.462623	-2.165276	-1.501382
9	1	0	-4.769306	-3.990512	-1.576664
10	1	0	-2.364921	-3.444161	-1.680532
11	1	0	-3.314493	0.745827	-1.616141
12	6	0	-1.170352	-1.041863	-1.781604
13	1	0	-0.925759	-0.713465	-2.802347
14	15	0	-0.302312	0.254317	-0.726161
15	6	0	-1.383739	0.865731	0.651860
16	6	0	-1.622855	2.249557	0.443743
17	6	0	-1.873362	0.229107	1.818373
18	6	0	-2.399120	2.982202	1.336069
19	6	0	-2.663734	1.011757	2.679436
20	6	0	-2.937990	2.351877	2.450389
21	1	0	-2.578190	4.040598	1.167644

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
22	1	0	-3.072401	0.554890	3.575335
23	1	0	-3.556756	2.906452	3.151855
24	6	0	-0.911823	2.919439	-0.731002
25	6	0	0.398929	3.549064	-0.216279
26	1	0	1.065509	2.783360	0.199247
27	1	0	0.927799	4.050550	-1.036821
28	1	0	0.191405	4.290611	0.563816
29	6	0	-1.760406	4.000380	-1.415183
30	1	0	-2.741115	3.611958	-1.714416
31	1	0	-1.922740	4.866817	-0.763721
32	1	0	-1.248718	4.363394	-2.314631
33	6	0	-0.597587	1.790330	-1.725089
34	1	0	-0.613261	-1.971011	-1.633090
35	1	0	-1.446953	1.626315	-2.399487
36	1	0	0.281199	2.013785	-2.337684
37	78	0	1.875310	-0.178944	-0.310329
38	6	0	-1.611464	-1.212277	2.314385
39	6	0	-0.816102	-1.120890	3.635336
40	1	0	-1.347309	-0.550414	4.404478
41	1	0	-0.633723	-2.127928	4.031354
42	1	0	0.154281	-0.639797	3.467342
43	6	0	-2.955391	-1.930391	2.565900
44	1	0	-3.542292	-1.991668	1.642873
45	1	0	-2.766578	-2.952882	2.916076
46	1	0	-3.569759	-1.434733	3.324338
47	6	0	-0.805436	-2.101519	1.366225
48	1	0	-1.351898	-2.292424	0.440084
49	1	0	0.182546	-1.685359	1.127709
50	1	0	-0.642450	-3.074955	1.845811
51	15	0	4.068082	-0.528886	0.006857
52	6	0	4.631248	-2.286965	0.032035
53	1	0	5.714596	-2.364199	0.184808
54	1	0	4.113784	-2.820640	0.835009
55	1	0	4.364836	-2.764211	-0.915934
56	6	0	4.785475	0.119187	1.579613
57	1	0	5.860796	-0.084616	1.649188
58	1	0	4.617886	1.199123	1.633746
59	1	0	4.274280	-0.343884	2.429059
60	6	0	5.198033	0.208366	-1.252494
61	1	0	5.047955	1.291871	-1.280874
62	1	0	6.250169	-0.006502	-1.028829

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
63	1	0	4.948464	-0.192669	-2.239441

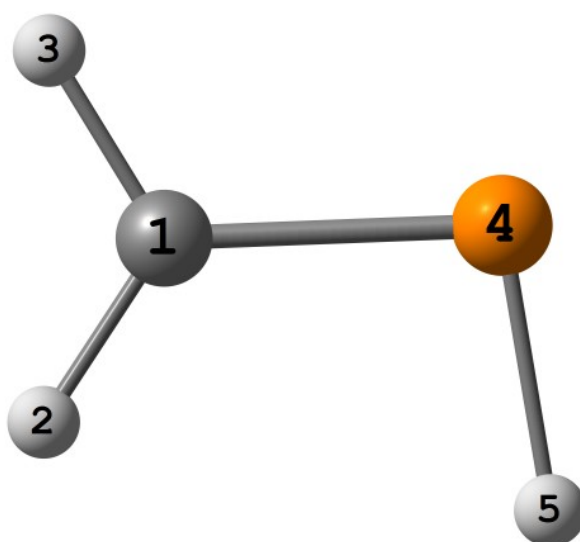
	1 A	2 A	3 A
Frequency	16.1773	20.4101	22.7366
Reduced masse	3.5784	3.3596	3.6135
Frequency Constant	0.0006	0.0008	0.0011
IR Intensity	0.3763	0.2281	0.2131
Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.544531		
Thermal correction to Energy	0.576384		
Thermal correction to Enthalpy	0.577328		
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.479316		
Sum of electronic and zero-point Energies	-1737.270804		
Sum of electronic and thermal Energies	-1737.238951		
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1737.238007		
Sum of electronic and thermal Free Energies	-1737.336019		

D.2 Chapitre 3

D.2.1 Modèles des liaisons

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 03W en utilisant la fonctionnelle B3PW91. Tous les atomes de H, C, N et P ont été calculés avec la base 6-31+G*. Un calcul de fréquence a été effectué pour caractériser les structures[261].

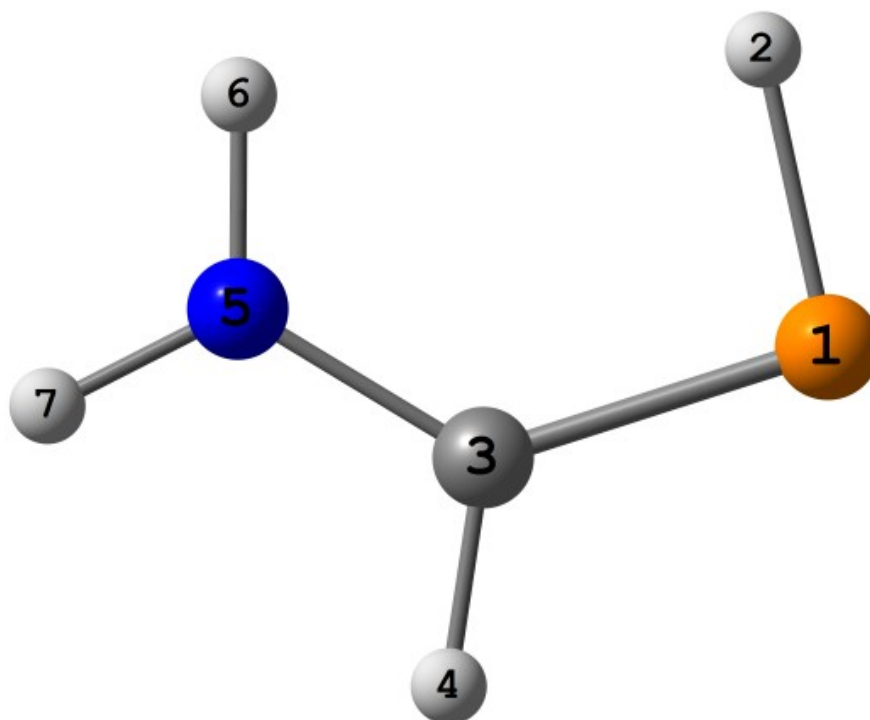
D.2.1.1 HP=CH₂



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.075891	0.024791	-0.000070
2	1	0	-1.637461	0.956933	0.000256
3	1	0	-1.678973	-0.882241	0.000042
4	15	0	0.592552	-0.101534	0.000017
5	1	0	0.883508	1.299574	-0.000132

	1 A	2 A	3 A
Frequency	760.0141	862.7550	921.8546
Reduced masse	1.0665	1.0912	1.2000
Frequency Constant	0.3629	0.4786	0.6008
IR Intensity	0.0803	31.0577	64.4638
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.033856
Thermal correction to Energy			0.036963
Thermal correction to Enthalpy			0.037907
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.010382
Sum of electronic and zero-point Energies			-381.118939
Sum of electronic and thermal Energies			-381.115832
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-381.114888
Sum of electronic and thermal Free Energies			-381.142413

Atom	Number	Natural		Natural Population		
		Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
C	1	-0.84219	1.99953	4.83004	0.01262	6.84219
H	2	0.24738	0.00000	0.75112	0.00150	0.75262
H	3	0.25070	0.00000	0.74879	0.00051	0.74930
P	4	0.38289	9.99857	4.57223	0.04631	14.61711
H	5	-0.03878	0.00000	1.03754	0.00124	1.03878
Total		0.00000	11.99810	11.93971	0.06219	24.00000

D.2.1.2 HP=CH-NH₂

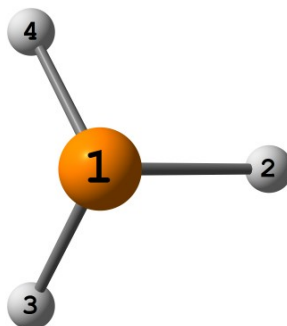
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	15	0	-1.182817	0.025717	0.000005
2	1	0	-0.890145	1.431592	-0.000022
3	6	0	0.449639	-0.481304	-0.000002
4	1	0	0.621510	-1.558695	-0.000015
5	7	0	1.602727	0.229867	-0.000028
6	1	0	1.588192	1.239386	0.000057
7	1	0	2.505772	-0.219277	0.000118

	1	2	3
	Å	Å	Å
Frequency	66.3147	374.4052	508.1298
Reduced masse	1.2350	2.6611	1.0211
Frequency Constant	0.0032	0.2198	0.1553
IR Intensity	233.3401	0.5875	2.3033

Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.051564
Thermal correction to Energy	0.056153
Thermal correction to Enthalpy	0.057097
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.024686
Sum of electronic and zero-point Energies	-436.449189
Sum of electronic and thermal Energies	-436.444600
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-436.443656
Sum of electronic and thermal Free Energies	-436.476067

Atom	Number	Natural		Natural Population		
		Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
P	1	0.15269	9.99876	4.80510	0.04345	14.84731
H	2	-0.05593	0.00000	1.05471	0.00122	1.05593
C	3	-0.35934	1.99942	4.33218	0.02773	6.35934
H	4	0.25023	0.00000	0.74915	0.00062	0.74977
N	5	-0.84390	1.99937	5.82283	0.02169	7.84390
H	6	0.42874	0.00000	0.56972	0.00154	0.57126
H	7	0.42750	0.00000	0.57086	0.00164	0.57250
Total		0.00000	13.99755	17.90456	0.09789	32.00000

D.2.1.3 PH₃



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.073003	-0.094788	-0.047259
2	1	0	0.097056	0.126019	1.348138
3	1	0	1.319141	0.016252	-0.319624
4	1	0	-0.321154	1.279553	-0.319624

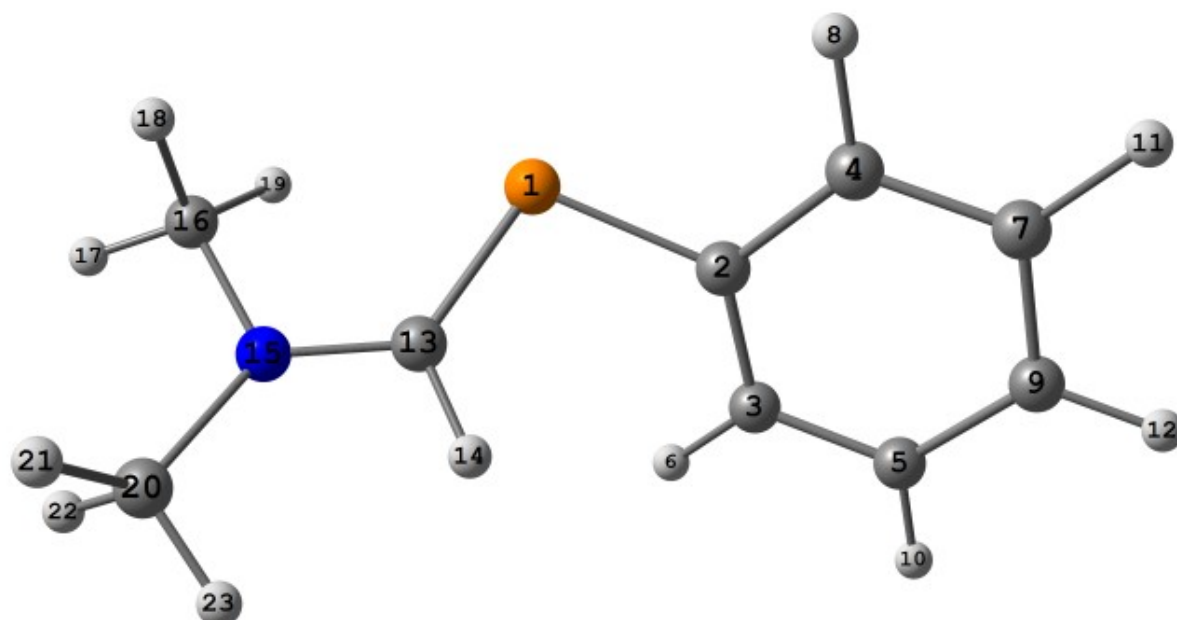
	1 A'	2 A''	3 A'
Frequency	1042.1063	1166.0300	1166.0851
Reduced masse	1.0752	1.0254	1.0254
Frequency Constant	0.6880	0.8214	0.8215
IR Intensity	19.3815	11.8625	11.8857
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.024306
Thermal correction to Energy			0.027209
Thermal correction to Enthalpy			0.028153
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.003265
Sum of electronic and zero-point Energies			-343.064586
Sum of electronic and thermal Energies			-343.061683
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-343.060739
Sum of electronic and thermal Free Energies			-343.085627

Atom	Number	Natural		Natural Population		
		Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
P	1	-0.01693	9.99914	4.97183	0.04595	15.01693
H	2	0.00565	0.00000	0.99365	0.00070	0.99435
H	3	0.00564	0.00000	0.99365	0.00070	0.99436
H	4	0.00564	0.00000	0.99365	0.00070	0.99436
Total		0.00000	9.99914	7.95279	0.04806	18.00000

D.2.2 Modèles des complexes

Les espèces de la série NBD ont été calculées à l'aide du logiciel Gaussian 03W[261] en DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et en remplaçant les groupes Mes par des groupes Ph (afin d'éviter les problèmes de convergence liés à la rotation des méthyles). Un calcul de fréquence permet de s'assurer d'être bien sur un minimum. Une décomposition NBO a ensuite été faite sur les structures optimisées afin d'obtenir les charges, indices de liaison ou le caractère *s* des paires libres. Les bases utilisées sont :

- lanl2dz(f) sur le rhodium (avec le pseudo potentiel associé) ;
- 6-31+G* pour les atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène, les carbones *ipso* du phényle, les carbones liés au rhodium et le carbone entre l'azote et le phosphore et son hydrogène ;
- 3-21G* sur les autres carbones et hydrogènes.

D.2.2.1 Ligand libre : modèle de 3.1b

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.533663	-1.107688	-0.316310
2	6	0	-1.139785	-0.366622	-0.139022
3	6	0	-1.490003	0.891328	-0.651388
4	6	0	-2.135322	-1.125947	0.493204
5	6	0	-2.785220	1.393167	-0.500674
6	1	0	-0.751659	1.476932	-1.195732
7	6	0	-3.433704	-0.631966	0.637004
8	1	0	-1.888960	-2.109746	0.889842
9	6	0	-3.761529	0.633690	0.145545
10	1	0	-3.034189	2.371394	-0.902506
11	1	0	-4.186771	-1.232970	1.138670
12	1	0	-4.769967	1.019417	0.257724
13	6	0	1.480909	0.271901	0.086338
14	1	0	1.007119	1.185247	0.448290
15	7	0	2.829810	0.357387	0.010695
16	6	0	3.592589	-0.814070	-0.381749
17	1	0	4.624597	-0.521451	-0.601268
18	1	0	3.591516	-1.581556	0.409334
19	1	0	3.141875	-1.254349	-1.281043
20	6	0	3.547463	1.381270	0.755722
21	1	0	3.831521	1.030413	1.760789

D. STRUCTURES CALCULÉES

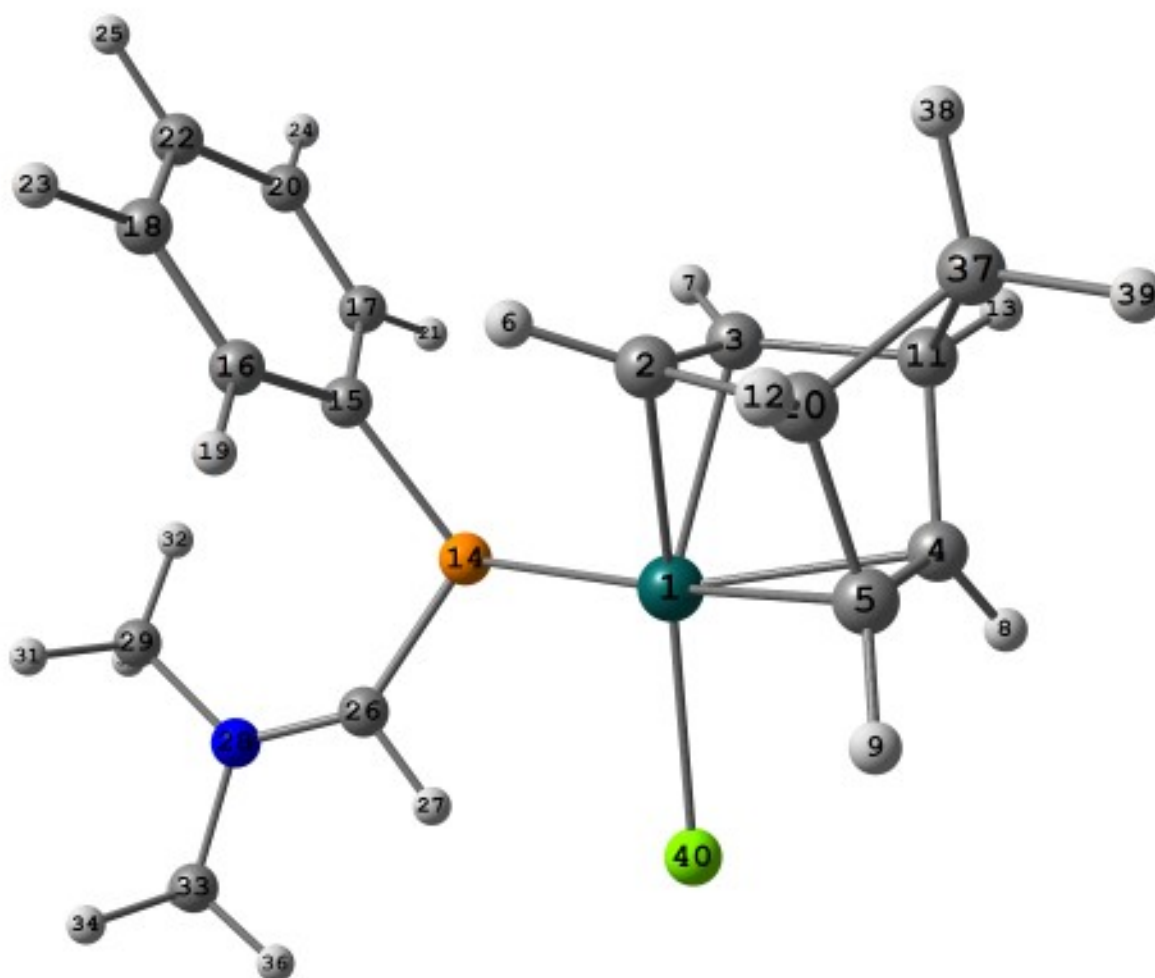
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
22	1	0	4.455899	1.666389	0.211781
23	1	0	2.913030	2.267386	0.864022

	1 A	2 A	3 A
Frequency	45.7366	70.9500	76.0254
Reduced masse	4.0192	2.8784	4.0105
Frequency Constant	0.0050	0.0085	0.0137
IR Intensity	1.9334	0.8754	1.8998
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.192869
Thermal correction to Energy			0.204217
Thermal correction to Enthalpy			0.205161
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.154675
Sum of electronic and zero-point Energies			-744.387346
Sum of electronic and thermal Energies			-744.375998
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-744.375054
Sum of electronic and thermal Free Energies			-744.425540

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
P	1	0.42161	9.99855	4.53561	0.04422	14.57839
C	2	-0.34825	1.99900	4.31469	0.03456	6.34825
C	3	-0.25029	1.99818	4.24076	0.01135	6.25029
C	4	-0.24010	1.99817	4.23050	0.01143	6.24010
C	5	-0.24621	1.99848	4.23632	0.01141	6.24621
H	6	0.24500	0.00000	0.75329	0.00170	0.75500
C	7	-0.24731	1.99849	4.23740	0.01142	6.24731
H	8	0.25002	0.00000	0.74846	0.00152	0.74998
C	9	-0.25832	1.99850	4.24848	0.01134	6.25832
H	10	0.24904	0.00000	0.75010	0.00086	0.75096
H	11	0.25067	0.00000	0.74847	0.00086	0.74933
H	12	0.24939	0.00000	0.74984	0.00076	0.75061
C	13	-0.33928	1.99935	4.31381	0.02612	6.33928
H	14	0.24234	0.00000	0.75515	0.00251	0.75766
N	15	-0.44426	1.99925	5.42103	0.02399	7.44426
C	16	-0.51008	1.99876	4.50442	0.00690	6.51008
H	17	0.24330	0.00000	0.75598	0.00071	0.75670
H	18	0.24050	0.00000	0.75729	0.00221	0.75950
H	19	0.26064	0.00000	0.73805	0.00131	0.73936
C	20	-0.49457	1.99875	4.48933	0.00648	6.49457
H	21	0.23467	0.00000	0.76347	0.00186	0.76533
H	22	0.24394	0.00000	0.75532	0.00075	0.75606

Atom	Number	Natural		Natural Population		
		Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
H	23	0.24754	0.00000	0.75161	0.00085	0.75246
Total		0.00000	29.98548	57.79942	0.21510	88.00000

D.2.2.2 Complexe chloré : modèle de 3.4



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	45	0	1.289614	-0.492197	-0.140910
2	6	0	1.507451	1.399039	0.777481
3	6	0	1.753038	1.518862	-0.608295
4	6	0	3.402746	-0.168116	-0.455246
5	6	0	3.156888	-0.287442	0.917037
6	1	0	0.639954	1.773562	1.310538

D. STRUCTURES CALCULÉES

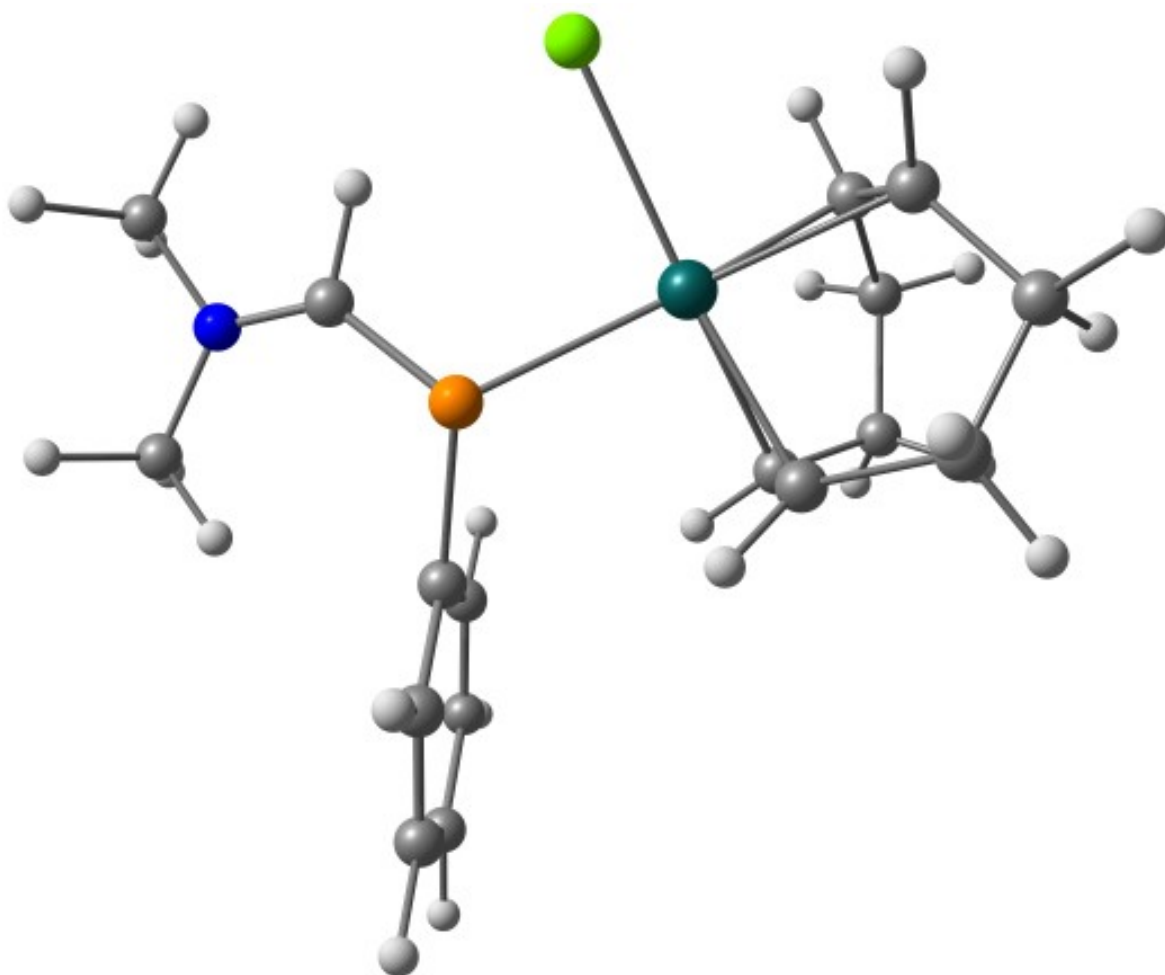
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
7	1	0	1.113202	2.004365	-1.338102
8	1	0	3.821244	-0.926102	-1.108229
9	1	0	3.351371	-1.155987	1.536577
10	6	0	2.877443	1.135233	1.437170
11	6	0	3.272360	1.328784	-0.796508
12	1	0	2.944437	1.289213	2.515721
13	1	0	3.697796	1.657277	-1.746406
14	15	0	-0.988659	-0.431093	-0.735540
15	6	0	-1.929439	1.096406	-0.329931
16	6	0	-2.131916	1.507088	0.996894
17	6	0	-2.345699	1.942431	-1.365711
18	6	0	-2.761102	2.721725	1.280458
19	1	0	-1.791567	0.871037	1.812432
20	6	0	-2.970247	3.163010	-1.085769
21	1	0	-2.182904	1.644743	-2.400452
22	6	0	-3.182460	3.552146	0.237730
23	1	0	-2.912723	3.024068	2.312853
24	1	0	-3.287791	3.806893	-1.900850
25	1	0	-3.665005	4.499640	0.456520
26	6	0	-1.831744	-1.813071	-0.103541
27	1	0	-1.148037	-2.666101	-0.107452
28	7	0	-3.069060	-2.118348	0.280712
29	6	0	-4.204622	-1.206094	0.261400
30	1	0	-4.973492	-1.596611	-0.420245
31	1	0	-4.638806	-1.121212	1.266833
32	1	0	-3.893334	-0.218357	-0.074206
33	6	0	-3.410956	-3.483402	0.675671
34	1	0	-3.827714	-3.486120	1.691807
35	1	0	-4.160564	-3.899533	-0.011867
36	1	0	-2.517449	-4.112611	0.657102
37	6	0	3.818359	1.978779	0.516496
38	1	0	3.611473	3.054733	0.573003
39	1	0	4.880580	1.762106	0.685734
40	17	0	1.358789	-2.886680	-0.260840

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	23.0842	36.1333	40.0419
Reduced masse	5.2199	4.3152	4.3570
Frequency Constant	0.0016	0.0033	0.0041
IR Intensity	4.0456	0.2817	0.8092

Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.327311
Thermal correction to Energy	0.348038
Thermal correction to Enthalpy	0.348982
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.275155
Sum of electronic and zero-point Energies	-1584.848706
Sum of electronic and thermal Energies	-1584.827979
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1584.827035
Sum of electronic and thermal Free Energies	-1584.900862

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Valence	Population Rydberg	Total
Rh	1	-0.20638	35.97891	9.20663	0.02084	45.20638
C	2	-0.22148	1.99875	4.19702	0.02570	6.22148
C	3	-0.22615	1.99875	4.20249	0.02491	6.22615
C	4	-0.21116	1.99876	4.18765	0.02474	6.21116
C	5	-0.22341	1.99876	4.19996	0.02469	6.22341
H	6	0.27352	0.00000	0.72482	0.00165	0.72648
H	7	0.27595	0.00000	0.72261	0.00144	0.72405
H	8	0.29140	0.00000	0.70731	0.00128	0.70860
H	9	0.29154	0.00000	0.70717	0.00129	0.70846
C	10	-0.32028	1.99855	4.30952	0.01221	6.32028
C	11	-0.32090	1.99855	4.31007	0.01228	6.32090
H	12	0.27212	0.00000	0.72684	0.00104	0.72788
H	13	0.27340	0.00000	0.72554	0.00105	0.72660
P	14	0.64116	9.99717	4.30962	0.05206	14.35884
C	15	-0.36866	1.99894	4.33292	0.03679	6.36866
C	16	-0.24520	1.99813	4.23530	0.01178	6.24520
C	17	-0.23692	1.99810	4.22715	0.01167	6.23692
C	18	-0.24736	1.99843	4.23736	0.01158	6.24736
H	19	0.25773	0.00000	0.74096	0.00132	0.74227
C	20	-0.24508	1.99844	4.23513	0.01151	6.24508
H	21	0.25787	0.00000	0.74092	0.00120	0.74213
C	22	-0.24363	1.99846	4.23369	0.01148	6.24363
H	23	0.25553	0.00000	0.74365	0.00082	0.74447
H	24	0.25631	0.00000	0.74289	0.00080	0.74369
H	25	0.25435	0.00000	0.74489	0.00076	0.74565
C	26	-0.23919	1.99921	4.21503	0.02495	6.23919
H	27	0.28748	0.00000	0.71054	0.00198	0.71252
N	28	-0.40501	1.99923	5.38202	0.02376	7.40501
C	29	-0.50299	1.99867	4.49710	0.00722	6.50299
H	30	0.24428	0.00000	0.75457	0.00115	0.75572
H	31	0.24558	0.00000	0.75340	0.00101	0.75442
H	32	0.27020	0.00000	0.72866	0.00114	0.72980
C	33	-0.50066	1.99873	4.49532	0.00661	6.50066

Atom	Number	Natural		Natural Population		Total
		Charge	Core	Valence	Rydberg	
H	34	0.24606	0.00000	0.75299	0.00095	0.75394
H	35	0.24394	0.00000	0.75497	0.00109	0.75606
H	36	0.26401	0.00000	0.73516	0.00083	0.73599
C	37	-0.45611	1.99880	4.44980	0.00751	6.45611
H	38	0.25106	0.00000	0.74769	0.00125	0.74894
H	39	0.25321	0.00000	0.74547	0.00132	0.74679
Cl	40	-0.48616	9.99971	7.48015	0.00630	17.48616
Total		0.00000	89.95306	109.65497	0.39197	200.00000

D.2.2.3 Complexe chloré : modèle de 3.2b

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	45	0	-1.228981	0.437743	-0.143490

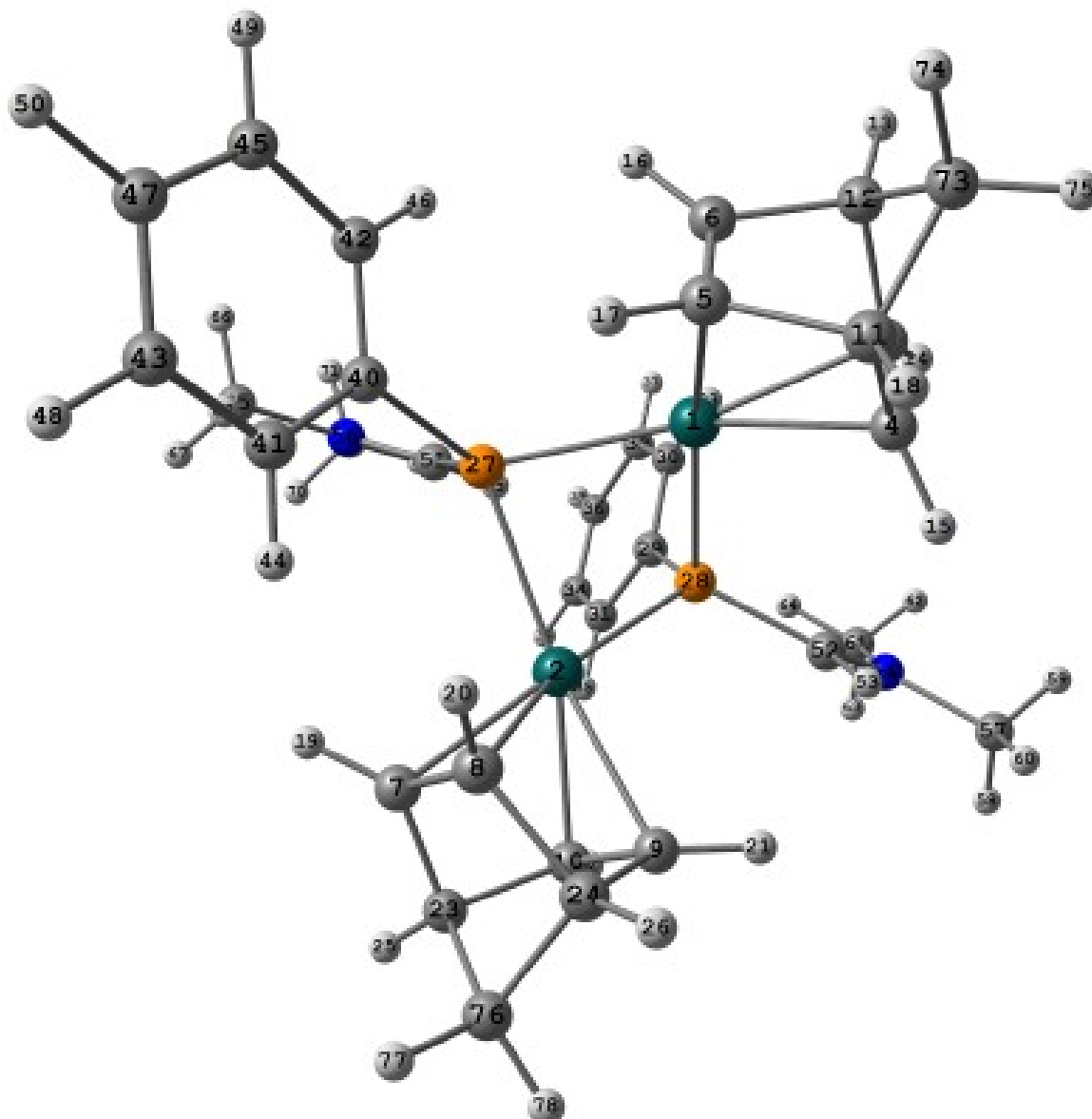
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
2	6	0	-1.243167	-1.532858	0.684786
3	6	0	-1.395079	-1.596423	-0.715557
4	6	0	-3.397196	0.344316	-0.345850
5	6	0	-3.054828	0.590726	0.987559
6	15	0	1.081284	0.446690	-0.725532
7	6	0	2.099388	-1.026741	-0.304767
8	6	0	2.355234	-1.388701	1.027337
9	6	0	2.529013	-1.882730	-1.326956
10	6	0	3.049598	-2.562819	1.328193
11	1	0	2.004440	-0.746415	1.833487
12	6	0	3.218012	-3.063856	-1.029401
13	1	0	2.327402	-1.623329	-2.365303
14	6	0	3.482797	-3.403089	0.298376
15	1	0	3.241557	-2.827098	2.364345
16	1	0	3.544670	-3.716258	-1.834002
17	1	0	4.015392	-4.320013	0.530913
18	6	0	1.884047	1.867782	-0.131739
19	1	0	1.173017	2.697466	-0.135848
20	7	0	3.120275	2.223365	0.212742
21	6	0	4.290779	1.356945	0.177776
22	1	0	5.034121	1.779768	-0.512767
23	1	0	4.741528	1.287322	1.177208
24	1	0	4.015678	0.358096	-0.155872
25	6	0	3.419629	3.607131	0.576372
26	1	0	3.859934	3.643737	1.581944
27	1	0	4.136671	4.038699	-0.136001
28	1	0	2.503060	4.202429	0.568159
29	17	0	-1.263385	2.838216	-0.393702
30	6	0	-2.688650	-1.817602	-1.462794
31	6	0	-3.868551	-0.992569	-0.877180
32	6	0	-2.368429	-1.761565	1.679374
33	6	0	-3.040204	-0.426000	2.101852
34	1	0	-0.510510	-1.875324	-1.291125
35	1	0	-0.245341	-1.735338	1.071365
36	1	0	-3.618196	1.213449	-0.963914
37	1	0	-3.064483	1.631967	1.309146
38	1	0	-4.611363	-0.824665	-1.669269
39	1	0	-4.374950	-1.560709	-0.086129
40	1	0	-2.946362	-2.891573	-1.488906
41	1	0	-2.530321	-1.504855	-2.504379
42	1	0	-1.964382	-2.254612	2.574765
43	1	0	-3.114276	-2.447988	1.257580

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
44	1	0	-4.061872	-0.611629	2.477514
45	1	0	-2.469286	0.003200	2.936574

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	21.0077	30.5539	40.5359
Reduced masse	4.5801	3.5504	3.5255
Frequency Constant	0.0012	0.0020	0.0034
IR Intensity	2.0476	2.2817	0.4509
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.380407
Thermal correction to Energy			0.403327
Thermal correction to Enthalpy			0.404272
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.326154
Sum of electronic and zero-point Energies			-1625.113928
Sum of electronic and thermal Energies			-1625.091007
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1625.090063
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1625.168181

D.2.2.4 Complexe dimère dicationique : modèle de 3.5



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	45	0	0.066516	1.621956	0.159257
2	45	0	-0.106283	-1.197656	-1.154931
3	6	0	-0.800041	3.625458	0.020141
4	6	0	-0.492166	3.176777	-1.268262
5	6	0	1.760122	2.787505	-0.598160
6	6	0	1.442732	3.239086	0.684639

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
7	6	0	1.124388	-2.735845	-2.088991
8	6	0	1.310179	-1.537336	-2.786055
9	6	0	-1.036749	-1.373782	-3.121247
10	6	0	-1.216249	-2.574274	-2.425074
11	6	0	0.938806	3.651336	-1.574443
12	6	0	0.439198	4.390701	0.519456
13	1	0	0.299290	5.047167	1.378621
14	1	0	-1.785641	3.703544	0.466464
15	1	0	-1.187661	2.853126	-2.034266
16	1	0	1.990225	3.038032	1.598197
17	1	0	2.605168	2.169044	-0.879050
18	1	0	1.246524	3.637719	-2.620316
19	1	0	1.812601	-3.208691	-1.392330
20	1	0	2.167029	-0.870841	-2.750034
21	1	0	-1.795440	-0.629121	-3.346197
22	1	0	-2.136736	-2.931724	-1.969113
23	6	0	-0.025976	-3.477867	-2.791907
24	6	0	0.270760	-1.523777	-3.919146
25	1	0	-0.130145	-4.541094	-2.574144
26	1	0	0.438133	-0.811052	-4.727232
27	15	0	1.336728	-0.346830	0.580794
28	15	0	-1.749059	0.081960	0.052463
29	6	0	-2.399453	-0.538687	1.645042
30	6	0	-2.408581	0.297176	2.772669
31	6	0	-2.844694	-1.864612	1.764204
32	6	0	-2.881476	-0.180290	3.999755
33	1	0	-2.048112	1.321144	2.692598
34	6	0	-3.322150	-2.339541	2.989975
35	1	0	-2.819770	-2.528053	0.901858
36	6	0	-3.344398	-1.496113	4.106863
37	1	0	-2.895391	0.474205	4.866357
38	1	0	-3.679010	-3.361931	3.072738
39	1	0	-3.722955	-1.862791	5.056093
40	6	0	3.155401	-0.204063	0.543826
41	6	0	3.938895	-0.862113	-0.411652
42	6	0	3.779169	0.634090	1.482137
43	6	0	5.327497	-0.690025	-0.427007
44	1	0	3.481426	-1.528742	-1.136180
45	6	0	5.165695	0.801966	1.470144
46	1	0	3.184736	1.147974	2.235385
47	6	0	5.941263	0.141474	0.512396
48	1	0	5.926916	-1.208296	-1.169091

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
49	1	0	5.638848	1.448023	2.203314
50	1	0	7.018124	0.274653	0.498997
51	6	0	0.861519	-1.271702	2.022474
52	6	0	-3.108173	0.662787	-0.950394
53	1	0	-2.733751	0.996862	-1.918322
54	7	0	-4.402377	0.812071	-0.826524
55	1	0	-0.207222	-1.200159	2.212470
56	7	0	1.487295	-2.020806	2.901712
57	6	0	-5.211862	1.372431	-1.923184
58	1	0	-5.980727	0.646480	-2.213048
59	1	0	-5.706472	2.288223	-1.577971
60	1	0	-4.584166	1.601564	-2.787452
61	6	0	-5.200409	0.472194	0.357510
62	1	0	-5.719795	1.373458	0.704526
63	1	0	-5.950522	-0.277203	0.077849
64	1	0	-4.568466	0.082099	1.150727
65	6	0	2.909301	-2.378970	2.895767
66	1	0	3.413911	-1.900454	3.744822
67	1	0	2.991859	-3.466479	3.008397
68	1	0	3.390537	-2.065496	1.972991
69	6	0	0.753855	-2.608200	4.034649
70	1	0	0.826861	-3.701613	3.990827
71	1	0	1.203706	-2.265147	4.974441
72	1	0	-0.296427	-2.310233	4.004041
73	6	0	0.948901	5.023227	-0.817980
74	1	0	1.954468	5.450059	-0.729673
75	1	0	0.245433	5.748710	-1.242674
76	6	0	0.216540	-3.047264	-4.276483
77	1	0	1.163992	-3.424004	-4.678833
78	1	0	-0.622396	-3.298721	-4.935561

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	5.9580	19.8059	25.6205
Reduced masse	4.2342	5.2372	4.9154
Frequency Constant	0.0001	0.0012	0.0019
IR Intensity	0.1674	0.1427	0.1368

D. STRUCTURES CALCULÉES

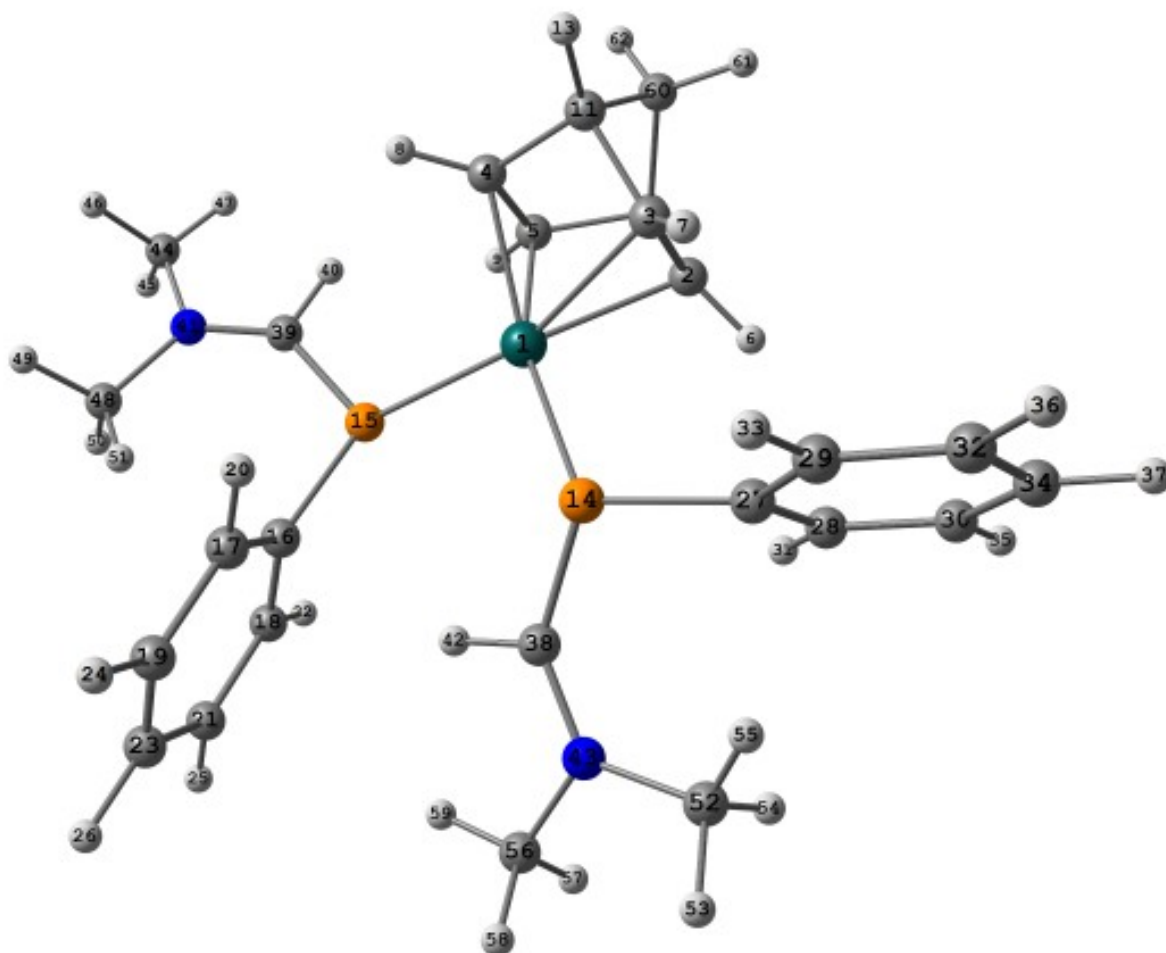
Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.655887
Thermal correction to Energy	0.695041
Thermal correction to Enthalpy	0.695985
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.580068
Sum of electronic and zero-point Energies	-2248.905264
Sum of electronic and thermal Energies	-2248.866110
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-2248.865166
Sum of electronic and thermal Free Energies	-2248.981083

Atom	Number	Natural		Natural Population		
		Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
Rh	1	-0.34393	35.97518	9.34926	0.01950	45.34393
Rh	2	-0.31531	35.97522	9.32014	0.01995	45.31531
C	3	-0.21332	1.99875	4.19032	0.02425	6.21332
C	4	-0.18823	1.99876	4.16484	0.02462	6.18823
C	5	-0.18749	1.99876	4.16204	0.02669	6.18749
C	6	-0.19424	1.99874	4.17073	0.02477	6.19424
C	7	-0.20314	1.99877	4.17998	0.02439	6.20314
C	8	-0.18248	1.99879	4.15857	0.02513	6.18248
C	9	-0.20236	1.99877	4.17874	0.02485	6.20236
C	10	-0.18964	1.99876	4.16661	0.02427	6.18964
C	11	-0.32409	1.99853	4.31266	0.01290	6.32409
C	12	-0.32148	1.99852	4.30997	0.01299	6.32148
H	13	0.29600	0.00000	0.70294	0.00105	0.70400
H	14	0.28715	0.00000	0.71178	0.00107	0.71285
H	15	0.27370	0.00000	0.72525	0.00104	0.72630
H	16	0.28764	0.00000	0.71116	0.00120	0.71236
H	17	0.29574	0.00000	0.70306	0.00120	0.70426
H	18	0.29345	0.00000	0.70547	0.00109	0.70655
H	19	0.28543	0.00000	0.71340	0.00116	0.71457
H	20	0.28516	0.00000	0.71348	0.00136	0.71484
H	21	0.26841	0.00000	0.73058	0.00101	0.73159
H	22	0.28369	0.00000	0.71523	0.00108	0.71631
C	23	-0.32098	1.99853	4.30939	0.01306	6.32098
C	24	-0.32259	1.99853	4.31104	0.01302	6.32259
H	25	0.29624	0.00000	0.70271	0.00106	0.70376
H	26	0.29406	0.00000	0.70487	0.00106	0.70594
P	27	0.76569	9.99634	4.17084	0.06714	14.23431
P	28	0.73164	9.99636	4.20737	0.06463	14.26836
C	29	-0.41062	1.99890	4.37346	0.03827	6.41062
C	30	-0.23195	1.99807	4.22160	0.01229	6.23195
C	31	-0.23418	1.99806	4.22385	0.01227	6.23418
C	32	-0.23557	1.99835	4.22504	0.01219	6.23557
H	33	0.26924	0.00000	0.72968	0.00108	0.73076

Atom	Number	Natural	Core	Natural Population		Total
		Charge		Valence	Rydberg	
C	34	-0.23859	1.99836	4.22810	0.01213	6.23859
H	35	0.26511	0.00000	0.73378	0.00111	0.73489
C	36	-0.22489	1.99841	4.21443	0.01205	6.22489
H	37	0.27929	0.00000	0.72003	0.00068	0.72071
H	38	0.27893	0.00000	0.72038	0.00068	0.72107
H	39	0.28047	0.00000	0.71879	0.00073	0.71953
C	40	-0.39456	1.99889	4.35921	0.03646	6.39456
C	41	-0.23314	1.99808	4.22287	0.01219	6.23314
C	42	-0.23701	1.99810	4.22711	0.01181	6.23701
C	43	-0.22909	1.99839	4.21865	0.01205	6.22909
H	44	0.25075	0.00000	0.74806	0.00119	0.74925
C	45	-0.22905	1.99839	4.21852	0.01214	6.22905
H	46	0.25412	0.00000	0.74466	0.00122	0.74588
C	47	-0.21702	1.99842	4.20662	0.01198	6.21702
H	48	0.27654	0.00000	0.72274	0.00072	0.72346
H	49	0.27625	0.00000	0.72302	0.00073	0.72375
H	50	0.27907	0.00000	0.72021	0.00073	0.72093
C	51	-0.15216	1.99912	4.12179	0.03126	6.15216
C	52	-0.13164	1.99915	4.10347	0.02903	6.13164
H	53	0.26060	0.00000	0.73870	0.00069	0.73940
N	54	-0.32646	1.99922	5.30350	0.02373	7.32646
H	55	0.26619	0.00000	0.73215	0.00165	0.73381
N	56	-0.34770	1.99923	5.32362	0.02485	7.34770
C	57	-0.51386	1.99867	4.50761	0.00758	6.51386
H	58	0.27762	0.00000	0.72164	0.00074	0.72238
H	59	0.27703	0.00000	0.72223	0.00075	0.72297
H	60	0.26118	0.00000	0.73806	0.00076	0.73882
C	61	-0.51426	1.99863	4.50745	0.00819	6.51426
H	62	0.27438	0.00000	0.72488	0.00074	0.72562
H	63	0.27455	0.00000	0.72469	0.00076	0.72545
H	64	0.27394	0.00000	0.72470	0.00136	0.72606
C	65	-0.51359	1.99863	4.50689	0.00807	6.51359
H	66	0.27141	0.00000	0.72768	0.00091	0.72859
H	67	0.26874	0.00000	0.73050	0.00076	0.73126
H	68	0.27249	0.00000	0.72628	0.00123	0.72751
C	69	-0.51013	1.99868	4.50396	0.00749	6.51013
H	70	0.26828	0.00000	0.73095	0.00077	0.73172
H	71	0.27108	0.00000	0.72815	0.00077	0.72892
H	72	0.26106	0.00000	0.73746	0.00148	0.73894
C	73	-0.44661	1.99879	4.43909	0.00873	6.44661
H	74	0.27491	0.00000	0.72401	0.00108	0.72509
H	75	0.27298	0.00000	0.72596	0.00106	0.72702

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
C	76	-0.44737	1.99879	4.43983	0.00875	6.44737
H	77	0.27463	0.00000	0.72431	0.00106	0.72537
H	78	0.27390	0.00000	0.72505	0.00106	0.72610
Total		2.00000	159.89663	203.28784	0.81553	364.00000

D.2.2.5 Complexe cationique monomère : modèle de 3.6



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	45	0	-0.163489	-1.166415	-0.043079
2	6	0	-1.957605	-2.273427	-0.595403
3	6	0	-1.783713	-2.352498	0.791938
4	6	0	0.406589	-3.197945	0.478048
5	6	0	0.233206	-3.110752	-0.911521

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
6	1	0	-2.685837	-1.667132	-1.120668
7	1	0	-2.360234	-1.831075	1.547204
8	1	0	1.337909	-3.260198	1.029882
9	1	0	1.001860	-3.098030	-1.677618
10	6	0	-1.232180	-3.489589	-1.194288
11	6	0	-0.954289	-3.620343	1.059431
12	1	0	-1.479770	-3.753015	-2.223216
13	1	0	-0.954271	-4.000707	2.081567
14	15	0	-1.259812	0.870784	0.457392
15	15	0	1.981141	-0.283943	-0.455255
16	6	0	2.567772	1.373631	0.064455
17	6	0	2.418168	1.805754	1.390385
18	6	0	3.083812	2.262099	-0.890659
19	6	0	2.807552	3.096499	1.762009
20	1	0	1.991988	1.134772	2.133558
21	6	0	3.475474	3.553512	-0.519076
22	1	0	3.187225	1.943202	-1.926890
23	6	0	3.340749	3.969530	0.808859
24	1	0	2.695386	3.417843	2.793278
25	1	0	3.889971	4.228282	-1.262790
26	1	0	3.648514	4.969334	1.099366
27	6	0	-3.085076	0.768648	0.317495
28	6	0	-3.726965	0.704009	-0.928995
29	6	0	-3.853260	0.645118	1.482579
30	6	0	-5.113017	0.546456	-1.006653
31	1	0	-3.141770	0.776428	-1.844592
32	6	0	-5.241047	0.477302	1.406657
33	1	0	-3.370727	0.691517	2.458025
34	6	0	-5.872064	0.431907	0.162391
35	1	0	-5.598931	0.504310	-1.977251
36	1	0	-5.824707	0.386519	2.317894
37	1	0	-6.948057	0.303435	0.101743
38	6	0	-0.728151	2.357598	-0.282361
39	6	0	3.269439	-1.437420	-0.289874
40	1	0	2.906874	-2.437097	-0.529566
41	7	0	4.577914	-1.431574	-0.048842
42	1	0	0.351958	2.366946	-0.417326
43	7	0	-1.288080	3.516553	-0.607501
44	6	0	5.376727	-2.649217	-0.202465
45	1	0	6.128923	-2.507057	-0.990132
46	1	0	5.893951	-2.877653	0.738144
47	1	0	4.737236	-3.494085	-0.472388

D. STRUCTURES CALCULÉES

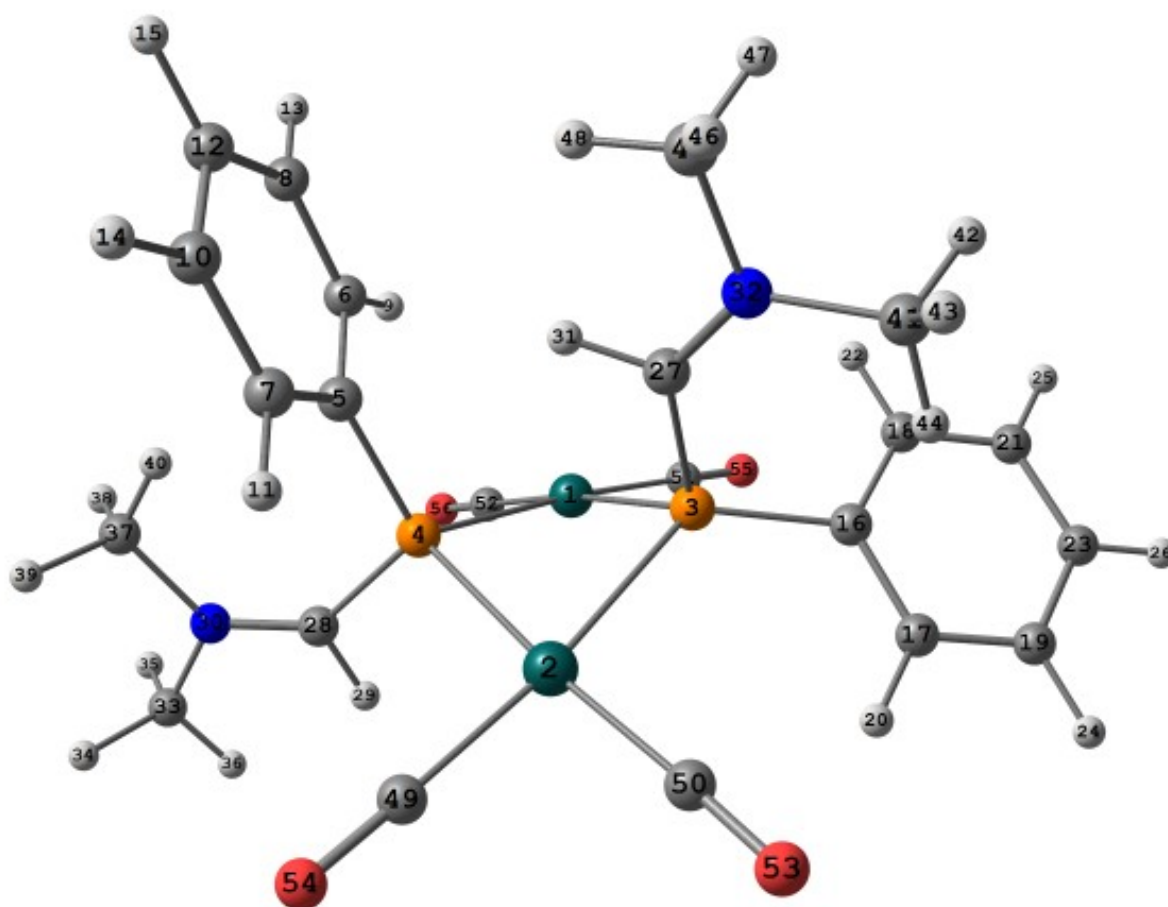
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
48	6	0	5.369089	-0.254724	0.296390
49	1	0	6.013621	-0.495161	1.150745
50	1	0	6.004557	0.033825	-0.552525
51	1	0	4.721510	0.579557	0.556335
52	6	0	-2.700220	3.853016	-0.443377
53	1	0	-2.770151	4.879985	-0.065763
54	1	0	-3.228288	3.793703	-1.404570
55	1	0	-3.178057	3.174961	0.261675
56	6	0	-0.487675	4.593932	-1.194601
57	1	0	-0.864494	4.832926	-2.197939
58	1	0	-0.558383	5.493764	-0.570231
59	1	0	0.559658	4.290571	-1.266343
60	6	0	-1.479051	-4.557000	-0.078142
61	1	0	-2.539682	-4.809483	0.038286
62	1	0	-0.865147	-5.456545	-0.206325

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	13.5162	14.8851	31.4528
Reduced masse	4.6985	4.1266	3.7116
Frequency Constant	0.0005	0.0005	0.0022
IR Intensity	0.0873	0.6918	3.2746
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.521975
Thermal correction to Energy			0.553931
Thermal correction to Enthalpy			0.554875
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.454428
Sum of electronic and zero-point Energies			-1868.897781
Sum of electronic and thermal Energies			-1868.865824
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1868.864880
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1868.965328

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
Rh	1	-0.42613	35.97753	9.43005	0.01855	45.42613
C	2	-0.19787	1.99876	4.17338	0.02573	6.19787
C	3	-0.20885	1.99875	4.18481	0.02529	6.20885
C	4	-0.20859	1.99876	4.18561	0.02422	6.20859
C	5	-0.22162	1.99875	4.19885	0.02402	6.22162
H	6	0.28864	0.00000	0.70956	0.00180	0.71136
H	7	0.28884	0.00000	0.70957	0.00159	0.71116
H	8	0.27992	0.00000	0.71880	0.00128	0.72008
H	9	0.28031	0.00000	0.71853	0.00117	0.71969

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Valence	Population Rydberg	Total
C	10	-0.31793	1.99853	4.30664	0.01276	6.31793
C	11	-0.31901	1.99853	4.30770	0.01278	6.31901
H	12	0.28582	0.00000	0.71315	0.00103	0.71418
H	13	0.28573	0.00000	0.71323	0.00104	0.71427
P	14	0.64661	9.99711	4.30649	0.04979	14.35339
P	15	0.66587	9.99703	4.28488	0.05223	14.33413
C	16	-0.39694	1.99893	4.36088	0.03712	6.39694
C	17	-0.23358	1.99808	4.22327	0.01223	6.23358
C	18	-0.24441	1.99810	4.23438	0.01193	6.24441
C	19	-0.24037	1.99840	4.23007	0.01191	6.24037
H	20	0.26953	0.00000	0.72937	0.00110	0.73047
C	21	-0.25215	1.99841	4.24189	0.01186	6.25215
H	22	0.26334	0.00000	0.73544	0.00121	0.73666
C	23	-0.23552	1.99842	4.22537	0.01173	6.23552
H	24	0.26829	0.00000	0.73095	0.00076	0.73171
H	25	0.26670	0.00000	0.73255	0.00075	0.73330
H	26	0.26639	0.00000	0.73286	0.00074	0.73361
C	27	-0.37716	1.99894	4.34108	0.03713	6.37716
C	28	-0.25254	1.99811	4.24238	0.01204	6.25254
C	29	-0.24326	1.99810	4.23321	0.01195	6.24326
C	30	-0.24078	1.99841	4.23056	0.01181	6.24078
H	31	0.25742	0.00000	0.74134	0.00123	0.74258
C	32	-0.23677	1.99841	4.22653	0.01183	6.23677
H	33	0.26055	0.00000	0.73839	0.00106	0.73945
C	34	-0.23240	1.99844	4.22222	0.01174	6.23240
H	35	0.26466	0.00000	0.73456	0.00077	0.73534
H	36	0.26622	0.00000	0.73302	0.00075	0.73378
H	37	0.26546	0.00000	0.73380	0.00074	0.73454
C	38	-0.22529	1.99919	4.19808	0.02802	6.22529
C	39	-0.24754	1.99920	4.22396	0.02437	6.24754
H	40	0.25370	0.00000	0.74547	0.00083	0.74630
N	41	-0.39535	1.99924	5.37103	0.02509	7.39535
H	42	0.26299	0.00000	0.73573	0.00129	0.73701
N	43	-0.38900	1.99924	5.36431	0.02545	7.38900
C	44	-0.50265	1.99872	4.49716	0.00677	6.50265
H	45	0.25747	0.00000	0.74153	0.00100	0.74253
H	46	0.25765	0.00000	0.74150	0.00086	0.74235
H	47	0.25279	0.00000	0.74633	0.00087	0.74721
C	48	-0.50579	1.99866	4.49960	0.00752	6.50579
H	49	0.25642	0.00000	0.74278	0.00080	0.74358
H	50	0.25425	0.00000	0.74467	0.00108	0.74575
H	51	0.26900	0.00000	0.72972	0.00127	0.73100

Atom	Number	Natural	Core	Natural Population		Total
		Charge		Valence	Rydberg	
C	52	-0.50773	1.99867	4.50143	0.00763	6.50773
H	53	0.25544	0.00000	0.74376	0.00080	0.74456
H	54	0.25690	0.00000	0.74199	0.00111	0.74310
H	55	0.27142	0.00000	0.72749	0.00109	0.72858
C	56	-0.50277	1.99871	4.49720	0.00686	6.50277
H	57	0.25578	0.00000	0.74332	0.00090	0.74422
H	58	0.25478	0.00000	0.74434	0.00088	0.74522
H	59	0.25726	0.00000	0.74124	0.00150	0.74274
C	60	-0.45162	1.99880	4.44474	0.00809	6.45162
H	61	0.26531	0.00000	0.73357	0.00112	0.73469
H	62	0.26213	0.00000	0.73673	0.00114	0.73787
Total		1.00000	109.93493	159.45305	0.61202	270.00000

D.2.2.6 Complexe dimère dicationique tétracarbonyle : modèle de 3.8

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	45	0	-0.021686	1.781380	-0.631161
2	45	0	0.040234	-0.797077	1.668472
3	15	0	-1.456200	-0.082134	-0.102100
4	15	0	1.601291	0.202605	0.126577
5	6	0	2.274419	-0.913520	-1.144817
6	6	0	2.389167	-0.466084	-2.471034
7	6	0	2.599297	-2.241190	-0.823638
8	6	0	2.850742	-1.335854	-3.464129
9	1	0	2.118840	0.555874	-2.730656
10	6	0	3.065127	-3.105517	-1.818521
11	1	0	2.490394	-2.603723	0.196503
12	6	0	3.193067	-2.652310	-3.136668
13	1	0	2.947899	-0.984778	-4.487105
14	1	0	3.329810	-4.127851	-1.565669
15	1	0	3.560429	-3.323659	-3.906609
16	6	0	-3.239601	0.232398	0.042562
17	6	0	-3.891987	0.195632	1.278878
18	6	0	-3.951918	0.596491	-1.112195
19	6	0	-5.256944	0.492402	1.358475
20	1	0	-3.352046	-0.047796	2.188427
21	6	0	-5.314670	0.884543	-1.029917
22	1	0	-3.451082	0.662878	-2.077503
23	6	0	-5.968512	0.828963	0.205793
24	1	0	-5.757680	0.465289	2.320883
25	1	0	-5.861991	1.164621	-1.924578
26	1	0	-7.026615	1.060875	0.269737
27	6	0	-1.156616	-1.448418	-1.240479
28	6	0	2.903557	1.056648	1.052917
29	1	0	2.460717	1.677723	1.833898
30	7	0	4.199008	1.112592	1.003536
31	1	0	-0.129928	-1.467754	-1.605424
32	7	0	-1.892801	-2.423036	-1.693415
33	6	0	4.958370	1.955728	1.950657
34	1	0	5.654679	1.322455	2.512048
35	1	0	5.531568	2.699315	1.385211
36	1	0	4.281921	2.461478	2.643123
37	6	0	5.058534	0.396523	0.049169
38	1	0	5.641770	1.133118	-0.515612
39	1	0	5.749533	-0.243031	0.610537
40	1	0	4.464131	-0.207241	-0.631909
41	6	0	-3.282369	-2.709936	-1.310302
42	1	0	-3.936625	-2.570125	-2.179316

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
43	1	0	-3.339271	-3.757420	-0.992201
44	1	0	-3.608921	-2.058404	-0.503219
45	6	0	-1.344806	-3.391802	-2.661711
46	1	0	-1.394182	-4.398720	-2.231721
47	1	0	-1.952693	-3.367956	-3.573809
48	1	0	-0.308853	-3.144611	-2.903790
49	6	0	1.401332	-1.274205	2.903547
50	6	0	-1.306890	-1.570789	2.777685
51	6	0	-1.491798	2.921861	-1.089294
52	6	0	1.221354	3.207287	-0.810647
53	8	0	-2.065330	-2.081176	3.461276
54	8	0	2.238576	-1.565019	3.626526
55	8	0	-2.350976	3.622850	-1.352375
56	8	0	1.987809	4.050688	-0.908703

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	18.1076	20.0091	24.6743
Reduced masse	7.2055	4.2162	7.8936
Frequency Constant	0.0014	0.0010	0.0028
IR Intensity	1.8456	0.0963	1.0464
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.426072
Thermal correction to Energy			0.463713
Thermal correction to Enthalpy			0.464658
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.349539
Sum of electronic and zero-point Energies			-2160.715828
Sum of electronic and thermal Energies			-2160.678186
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-2160.677242
Sum of electronic and thermal Free Energies			-2160.792360

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
Rh	1	-0.72607	35.96907	9.74066	0.01634	45.72607
Rh	2	-0.70380	35.96863	9.71941	0.01576	45.70380
P	3	0.73925	9.99674	4.20112	0.06289	14.26075
P	4	0.73025	9.99664	4.21085	0.06226	14.26975
C	5	-0.42591	1.99889	4.39086	0.03616	6.42591
C	6	-0.23020	1.99807	4.21986	0.01227	6.23020
C	7	-0.22941	1.99806	4.21904	0.01231	6.22941
C	8	-0.23079	1.99836	4.22005	0.01237	6.23079
H	9	0.27131	0.00000	0.72763	0.00106	0.72869
C	10	-0.23301	1.99838	4.22233	0.01230	6.23301

Atom	Number	Natural	Core	Natural Population		Total
		Charge		Valence	Rydberg	
H	11	0.26786	0.00000	0.73107	0.00108	0.73214
C	12	-0.21252	1.99842	4.20208	0.01202	6.21252
H	13	0.28503	0.00000	0.71428	0.00069	0.71497
H	14	0.28398	0.00000	0.71533	0.00069	0.71602
H	15	0.28536	0.00000	0.71392	0.00072	0.71464
C	16	-0.41259	1.99889	4.37988	0.03382	6.41259
C	17	-0.21891	1.99808	4.20855	0.01228	6.21891
C	18	-0.24255	1.99812	4.23248	0.01195	6.24255
C	19	-0.22175	1.99842	4.21109	0.01224	6.22175
H	20	0.25700	0.00000	0.74167	0.00133	0.74300
C	21	-0.22271	1.99839	4.21200	0.01232	6.22271
H	22	0.25773	0.00000	0.74098	0.00129	0.74227
C	23	-0.20471	1.99843	4.19433	0.01195	6.20471
H	24	0.28279	0.00000	0.71649	0.00072	0.71721
H	25	0.28118	0.00000	0.71809	0.00072	0.71882
H	26	0.28350	0.00000	0.71578	0.00072	0.71650
C	27	-0.11534	1.99913	4.08399	0.03221	6.11534
C	28	-0.10748	1.99915	4.07829	0.03004	6.10748
H	29	0.28324	0.00000	0.71603	0.00073	0.71676
N	30	-0.29818	1.99920	5.27423	0.02476	7.29818
H	31	0.27314	0.00000	0.72557	0.00129	0.72686
N	32	-0.31837	1.99921	5.29479	0.02437	7.31837
C	33	-0.51734	1.99867	4.51066	0.00801	6.51734
H	34	0.28583	0.00000	0.71354	0.00063	0.71417
H	35	0.28612	0.00000	0.71325	0.00063	0.71388
H	36	0.27126	0.00000	0.72810	0.00064	0.72874
C	37	-0.51868	1.99862	4.51174	0.00831	6.51868
H	38	0.28463	0.00000	0.71472	0.00065	0.71537
H	39	0.28414	0.00000	0.71521	0.00065	0.71586
H	40	0.27420	0.00000	0.72464	0.00116	0.72580
C	41	-0.51924	1.99863	4.51220	0.00841	6.51924
H	42	0.28159	0.00000	0.71755	0.00086	0.71841
H	43	0.27883	0.00000	0.72047	0.00070	0.72117
H	44	0.27746	0.00000	0.72147	0.00107	0.72254
C	45	-0.51429	1.99868	4.50785	0.00776	6.51429
H	46	0.27805	0.00000	0.72127	0.00068	0.72195
H	47	0.28159	0.00000	0.71774	0.00067	0.71841
H	48	0.26512	0.00000	0.73358	0.00130	0.73488
C	49	0.70073	1.99897	3.24129	0.05902	5.29927
C	50	0.70280	1.99898	3.23979	0.05843	5.29720
C	51	0.71554	1.99899	3.22587	0.05960	5.28446
C	52	0.70393	1.99898	3.23810	0.05899	5.29607

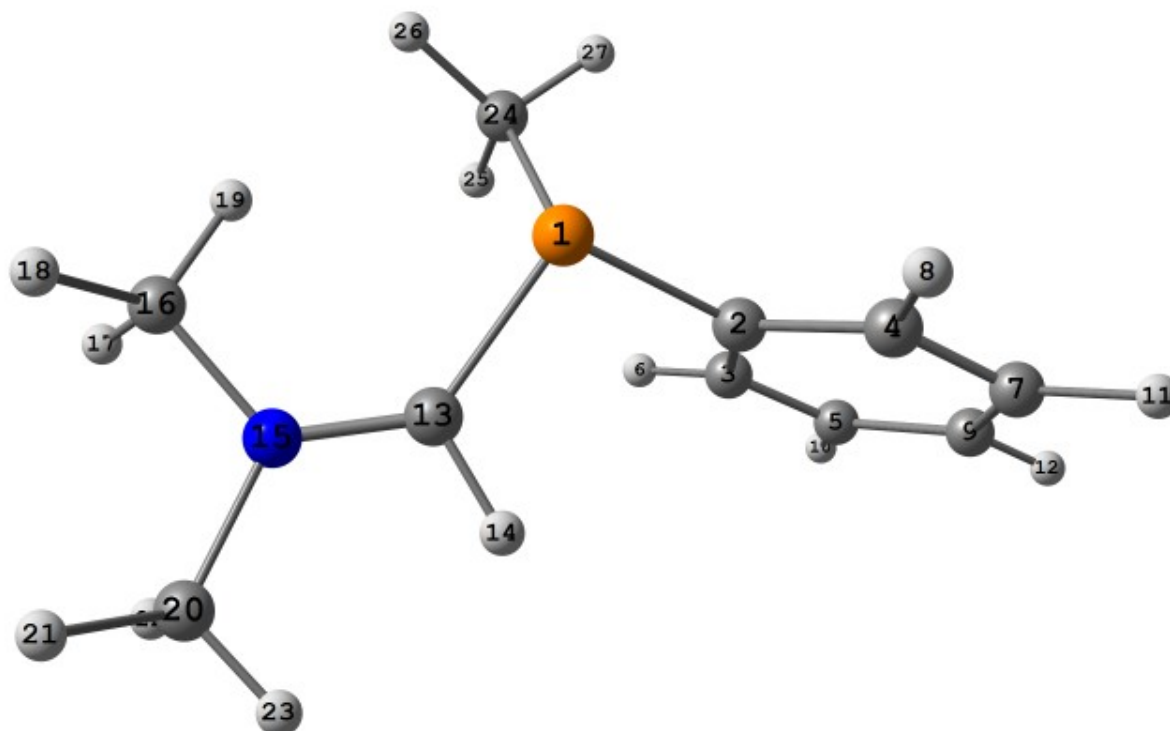
Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
O	53	-0.37748	1.99968	6.35044	0.02737	8.37748
O	54	-0.39011	1.99968	6.36331	0.02713	8.39011
O	55	-0.37044	1.99968	6.34287	0.02788	8.37044
O	56	-0.39157	1.99968	6.36476	0.02713	8.39157
Total		2.00000	147.89753	171.24315	0.85931	320.00000

D.2.3 Alkylation du ligand

D.2.3.1 Alkylation au iodométhane : modèle de 3.9

Le modèle de **3.9** à été calculé à l'aide du logiciel Gaussian 09[262] en DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et en remplaçant le groupe Mes par un groupe Ph (afin d'éviter les problèmes de convergence liés à la rotation des méthyles). Un calcul de fréquence permet de s'assurer d'être bien sur un minimum. Une décomposition NBO a ensuite été faite sur les structures optimisées afin d'obtenir les charges, indices de liaison ou le caractère *s* des paires libres. Les bases utilisées sont :

- 6-31+G* pour les atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène, les carbones *ipso* du phényle et le carbone entre l'azote et le phosphore et son hydrogène ;
- 3-21G* sur les autres carbones et hydrogènes.



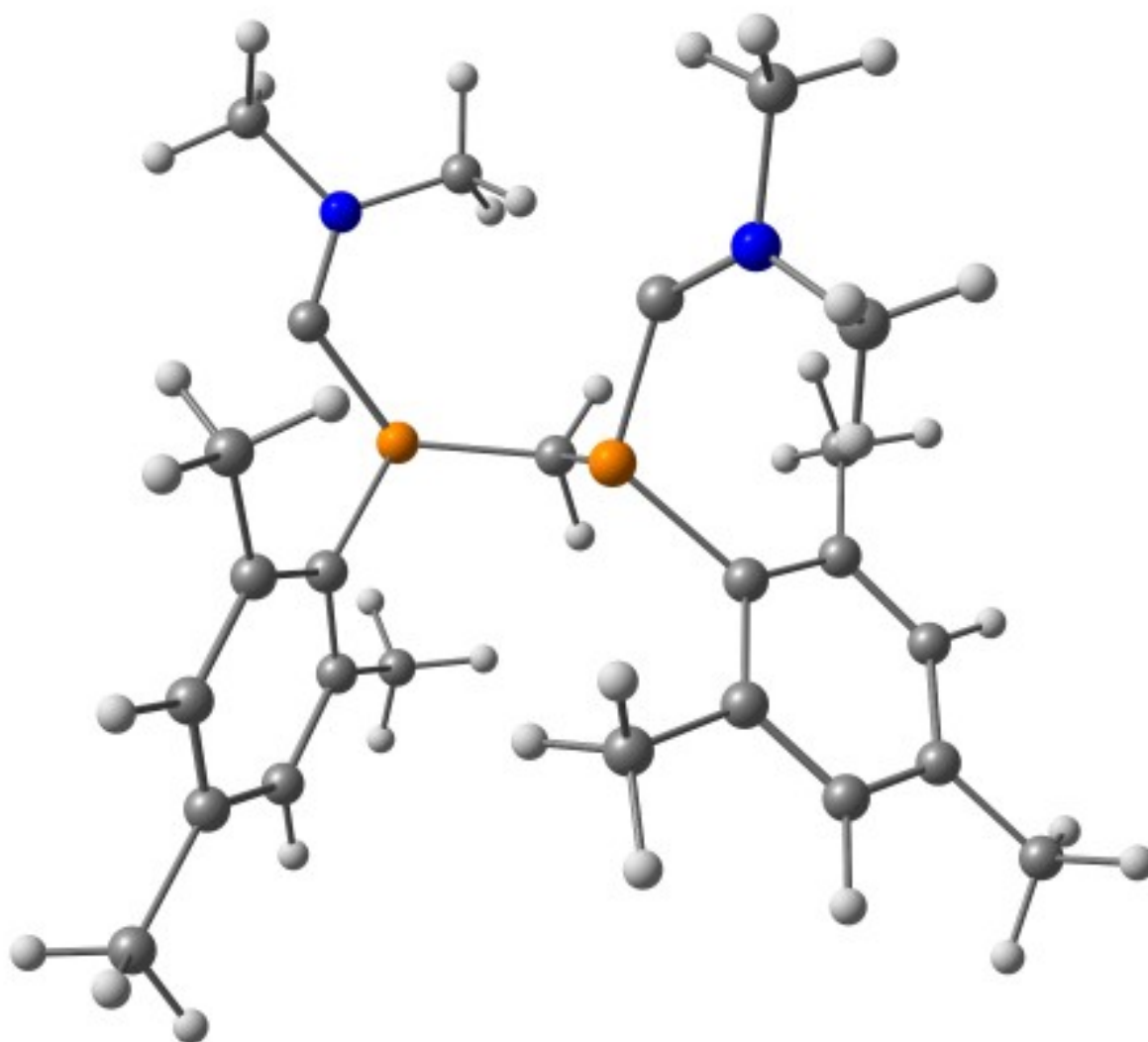
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.403156	0.931846	-0.617830
2	6	0	-1.231438	0.243163	-0.193690
3	6	0	-1.568389	-0.162124	1.105080
4	6	0	-2.172193	0.142197	-1.224503
5	6	0	-2.842532	-0.666443	1.367824
6	1	0	-0.848596	-0.083385	1.917888
7	6	0	-3.447963	-0.364445	-0.957512
8	1	0	-1.918613	0.461615	-2.233173
9	6	0	-3.781047	-0.767187	0.336304
10	1	0	-3.103211	-0.979706	2.373615
11	1	0	-4.177289	-0.438297	-1.757432
12	1	0	-4.771791	-1.157794	0.543516
13	6	0	1.428918	-0.512399	-0.293455
14	1	0	0.909920	-1.439600	-0.541347
15	7	0	2.695630	-0.665397	-0.030872
16	6	0	3.624078	0.432296	0.260718
17	1	0	4.238493	0.161220	1.125417
18	1	0	4.279061	0.585997	-0.605924
19	1	0	3.081229	1.349977	0.476673
20	6	0	3.341558	-1.988319	-0.085056
21	1	0	4.139642	-1.967186	-0.836401
22	1	0	3.777163	-2.216549	0.893811
23	1	0	2.611697	-2.756521	-0.349114
24	6	0	0.739880	2.237427	0.650667
25	1	0	0.885264	1.849795	1.666065
26	1	0	1.588114	2.868441	0.359582
27	1	0	-0.153064	2.877085	0.652119

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	32.1762	44.6750	48.3943
Reduced masse	3.7161	2.0582	2.3246
Frequency Constant	0.0023	0.0024	0.0032
IR Intensity	0.4732	0.6924	1.1702
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.232552
Thermal correction to Energy			0.246022
Thermal correction to Enthalpy			0.246966
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.190995
Sum of electronic and zero-point Energies			-784.028484
Sum of electronic and thermal Energies			-784.015013
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-784.014069
Sum of electronic and thermal Free Energies			-784.070040

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Valence	Population Rydberg	Total
P	1	0.94115	9.99829	4.01619	0.04437	14.05885
C	2	-0.40799	1.99894	4.37568	0.03337	6.40799
C	3	-0.23205	1.99814	4.22231	0.01160	6.23205
C	4	-0.21900	1.99817	4.20897	0.01185	6.21900
C	5	-0.22996	1.99847	4.21950	0.01199	6.22996
H	6	0.25191	0.00000	0.74702	0.00107	0.74809
C	7	-0.23034	1.99847	4.21989	0.01198	6.23034
H	8	0.26796	0.00000	0.73088	0.00116	0.73204
C	9	-0.21271	1.99849	4.20259	0.01163	6.21271
H	10	0.27238	0.00000	0.72687	0.00075	0.72762
H	11	0.27493	0.00000	0.72433	0.00074	0.72507
H	12	0.27398	0.00000	0.72530	0.00071	0.72602
C	13	-0.15005	1.99923	4.12077	0.03004	6.15005
H	14	0.28047	0.00000	0.71871	0.00082	0.71953
N	15	-0.32037	1.99919	5.29862	0.02256	7.32037
C	16	-0.51654	1.99867	4.51024	0.00764	6.51654
H	17	0.27762	0.00000	0.72171	0.00066	0.72238
H	18	0.27928	0.00000	0.71983	0.00089	0.72072
H	19	0.26181	0.00000	0.73724	0.00094	0.73819
C	20	-0.51590	1.99871	4.50948	0.00772	6.51590
H	21	0.27692	0.00000	0.72233	0.00075	0.72308
H	22	0.27599	0.00000	0.72335	0.00066	0.72401
H	23	0.26946	0.00000	0.72987	0.00067	0.73054
C	24	-1.02906	1.99939	5.01866	0.01101	7.02906
H	25	0.27466	0.00000	0.72443	0.00092	0.72534
H	26	0.27911	0.00000	0.72056	0.00033	0.72089
H	27	0.30633	0.00000	0.69321	0.00046	0.69367
Total		1.00000	31.98416	63.78855	0.22729	96.00000

D.2.3.2 Déprotonation de **3.10** : forme dicarbène

Les 2 formes (dicarbène et alcène cycliques) ont été calculées afin de comparer leurs énergies respectives. On a utilisé la DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91. Un calcul de fréquence permet de s'assurer d'être bien sur un minimum (absence de fréquence imaginaire). La base utilisée est 6-31+G* pour tous les atomes. Les coordonnées des atomes des espèces calculées, les premières fréquences et les énergies sont reportées dans la partie D.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	15	0	2.125928	-0.476547	-1.289618
2	7	0	3.174277	-2.908911	-0.627224
3	6	0	0.250364	-0.716428	-1.290906
4	1	0	0.027245	-1.614157	-1.874553
5	6	0	2.329593	1.107367	-0.376545
6	6	0	2.193700	2.296195	-1.133404
7	6	0	2.329725	3.536489	-0.504796
8	1	0	2.219066	4.441381	-1.100623
9	6	0	2.612481	3.646710	0.855333
10	6	0	2.748467	2.467632	1.587154
11	1	0	2.966195	2.529204	2.652618

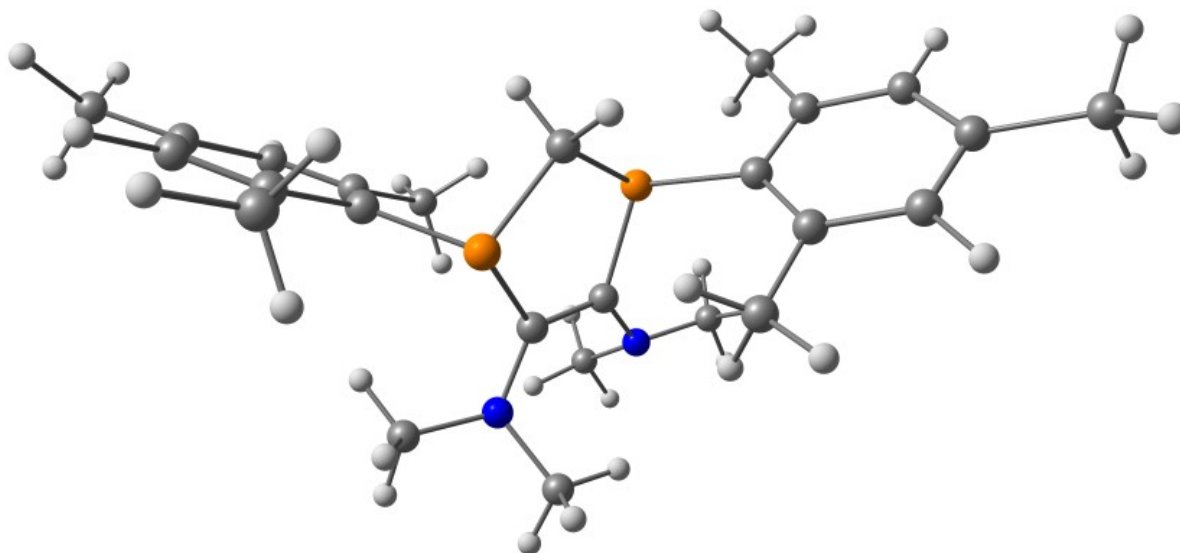
D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
12	6	0	2.611623	1.202133	1.007533
13	6	0	1.906310	2.281100	-2.615337
14	1	0	2.017167	3.284259	-3.039851
15	1	0	0.883458	1.948954	-2.836396
16	1	0	2.580994	1.602408	-3.147896
17	6	0	2.797830	4.991883	1.507055
18	1	0	3.853099	5.296087	1.494129
19	1	0	2.478547	4.977859	2.554934
20	1	0	2.229105	5.771772	0.989247
21	6	0	2.782250	-0.001905	1.892062
22	1	0	1.911379	-0.665239	1.832266
23	1	0	2.909275	0.300225	2.937228
24	1	0	3.653538	-0.588065	1.579103
25	6	0	3.246305	-1.600576	-0.581141
26	6	0	2.021523	-3.696527	-1.086292
27	1	0	1.119716	-3.396828	-0.535212
28	1	0	2.205151	-4.763274	-0.923847
29	1	0	1.871834	-3.529376	-2.161028
30	6	0	4.353932	-3.697510	-0.273486
31	1	0	5.140389	-3.005761	0.026651
32	1	0	4.691898	-4.289950	-1.134082
33	1	0	4.124766	-4.384139	0.551583
34	15	0	-0.659039	-0.721394	0.341627
35	7	0	-1.727841	-2.996168	1.446573
36	1	0	-0.139321	0.139236	-1.856924
37	6	0	-2.245123	0.171810	-0.056129
38	6	0	-2.523503	1.364724	0.652783
39	6	0	-3.698152	2.068261	0.374263
40	1	0	-3.900482	2.987816	0.921509
41	6	0	-4.614371	1.630893	-0.582834
42	6	0	-4.324956	0.454329	-1.273328
43	1	0	-5.024892	0.096325	-2.027356
44	6	0	-3.162237	-0.283072	-1.031063
45	6	0	-1.584901	1.911808	1.700926
46	1	0	-1.977993	2.844581	2.118625
47	1	0	-0.589403	2.115237	1.291522
48	1	0	-1.440391	1.206705	2.527196
49	6	0	-5.889170	2.390298	-0.840116
50	1	0	-6.676603	2.092489	-0.134829
51	1	0	-6.269939	2.205783	-1.850022
52	1	0	-5.743289	3.469659	-0.724037
53	6	0	-2.932707	-1.528445	-1.850811

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
54	1	0	-2.301767	-1.316078	-2.723500
55	1	0	-3.881031	-1.925861	-2.227578
56	1	0	-2.434393	-2.317296	-1.279635
57	6	0	-0.824477	-2.447439	0.667369
58	6	0	-2.872357	-2.359735	2.112996
59	1	0	-3.019411	-1.353319	1.724732
60	1	0	-2.690351	-2.314913	3.194270
61	1	0	-3.782261	-2.946747	1.941326
62	6	0	-1.590826	-4.408216	1.808996
63	1	0	-0.712139	-4.804027	1.301989
64	1	0	-2.484213	-4.968730	1.505656
65	1	0	-1.471278	-4.512204	2.895526

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	13.3451	21.4914	27.4572
Reduced masse	4.4197	4.2270	1.0574
Frequency Constant	0.0005	0.0012	0.0005
IR Intensity	0.0392	0.3121	0.1034
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.555915
Thermal correction to Energy			0.591352
Thermal correction to Enthalpy			0.592296
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.485954
Sum of electronic and zero-point Energies			-1765.360036
Sum of electronic and thermal Energies			-1765.324600
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1765.323655
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1765.429998

D.2.3.3 Déprotonation : forme cyclique



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	15	0	1.154489	-0.260248	1.029128
2	7	0	1.162045	2.550509	0.866581
3	6	0	-0.000060	-1.312789	0.000256
4	1	0	-0.583984	-1.960124	0.661099
5	6	0	2.813323	-0.670900	0.285390
6	6	0	3.712516	-1.332590	1.158547
7	6	0	4.975975	-1.709650	0.694809
8	1	0	5.651618	-2.223343	1.376983
9	6	0	5.395689	-1.448721	-0.607855
10	6	0	4.501081	-0.800300	-1.457634
11	1	0	4.802316	-0.592125	-2.483472
12	6	0	3.223869	-0.408856	-1.044725
13	6	0	3.366164	-1.671963	2.591161
14	1	0	4.223631	-2.139965	3.086166
15	1	0	2.522988	-2.368855	2.657959
16	1	0	3.081170	-0.785516	3.167019
17	6	0	6.774998	-1.831211	-1.075081
18	1	0	7.486955	-1.009799	-0.918700
19	1	0	6.785177	-2.069403	-2.144098
20	1	0	7.157044	-2.700389	-0.529385
21	6	0	2.350024	0.284627	-2.056647
22	1	0	1.390829	-0.224655	-2.203688
23	1	0	2.852141	0.326660	-3.028527

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
24	1	0	2.112742	1.309520	-1.753957
25	6	0	0.568052	1.364115	0.385686
26	6	0	0.301492	3.424041	1.654671
27	1	0	-0.654219	3.557713	1.141960
28	1	0	0.782399	4.403683	1.759854
29	1	0	0.115896	3.020791	2.664628
30	6	0	2.508561	2.474258	1.400582
31	1	0	3.161628	1.925194	0.718608
32	1	0	2.556674	1.993633	2.393964
33	1	0	2.904384	3.491570	1.503512
34	15	0	-1.154548	-0.260599	-1.029098
35	7	0	-1.162071	2.550222	-0.867555
36	1	0	0.583749	-1.960525	-0.660294
37	6	0	-2.813361	-0.670936	-0.285144
38	6	0	-3.712468	-1.333381	-1.157904
39	6	0	-4.975867	-1.710232	-0.693988
40	1	0	-5.651400	-2.224531	-1.375825
41	6	0	-5.395698	-1.448373	0.608508
42	6	0	-4.501222	-0.799299	1.457841
43	1	0	-4.802532	-0.590445	2.483514
44	6	0	-3.223974	-0.408015	1.044719
45	6	0	-3.365904	-1.673835	-2.590206
46	1	0	-4.223327	-2.142108	-3.085027
47	1	0	-2.522808	-2.370905	-2.656319
48	1	0	-3.080663	-0.787854	-3.166645
49	6	0	-6.775075	-1.830703	1.075669
50	1	0	-7.489387	-1.013464	0.908507
51	1	0	-6.787601	-2.057840	2.147030
52	1	0	-7.152570	-2.706792	0.537860
53	6	0	-2.350241	0.286154	2.056266
54	1	0	-1.390899	-0.222789	2.203469
55	1	0	-2.852310	0.328508	3.028160
56	1	0	-2.113278	1.310988	1.753107
57	6	0	-0.568016	1.364032	-0.386343
58	6	0	-2.508341	2.473716	-1.402106
59	1	0	-3.161616	1.924582	-0.720385
60	1	0	-2.555947	1.993049	-2.395488
61	1	0	-2.904290	3.490959	-1.505244
62	6	0	-0.301442	3.424088	-1.655192
63	1	0	0.654092	3.557806	-1.142173
64	1	0	-0.782518	4.403650	-1.760320

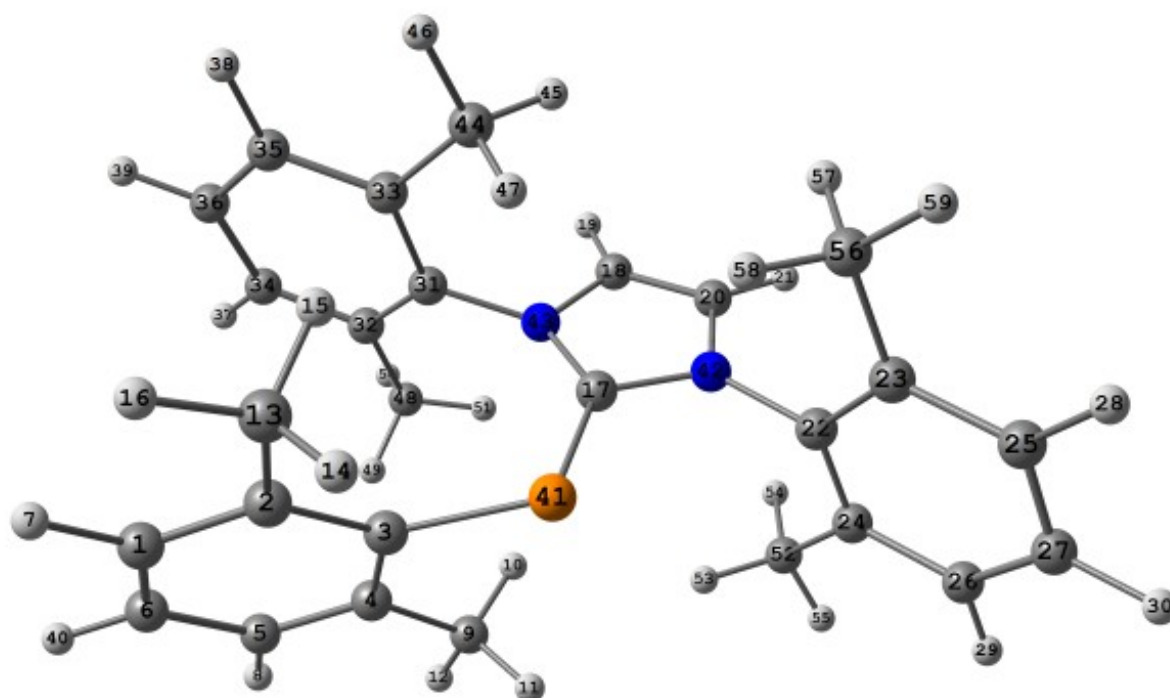
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
65	1	0	-0.115474	3.021079	-2.665178

	1 A	2 A	3 A
Frequency	24.3529	24.9983	29.5048
Reduced masse	3.7564	3.3245	3.9492
Frequency Constant	0.0013	0.0012	0.0020
IR Intensity	0.0520	0.3248	0.0696
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.560011
Thermal correction to Energy			0.593734
Thermal correction to Enthalpy			0.594678
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.493785
Sum of electronic and zero-point Energies			-1765.467745
Sum of electronic and thermal Energies			-1765.434022
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1765.433078
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1765.533971

D.3 Chapitre 4

D.3.1 MesP=(NHC) : modèle de 4.1

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 09 en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Tous les atomes (H, C, N et P) ont été calculés avec la base 6-31G*. Un calcul de fréquence a été effectué pour caractériser les structures[262]. Le modèle ne comporte qu'un 2,6-méthylphényle sur le phosphore et sur les azotes en lieu et place respectivement du mésityle et des 2,6-*i*propylphényle.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.510605	1.935999	1.722502
2	6	0	2.240066	1.349647	1.822249
3	6	0	1.295110	1.536269	0.779436
4	6	0	1.635169	2.385680	-0.308498
5	6	0	2.917007	2.950660	-0.376247
6	6	0	3.858972	2.721340	0.625582
7	1	0	4.232040	1.774939	2.521114
8	1	0	3.169054	3.596546	-1.215463
9	6	0	0.634012	2.752876	-1.382575
10	1	0	0.279242	1.880253	-1.940578
11	1	0	-0.253710	3.221986	-0.941181
12	1	0	1.075912	3.454209	-2.100008
13	6	0	1.918708	0.550145	3.067426
14	1	0	1.043877	0.952290	3.591730
15	1	0	1.690033	-0.494380	2.833589
16	1	0	2.766456	0.564093	3.761914
17	6	0	-0.667804	-0.336730	-0.215706
18	6	0	-0.558862	-2.055436	-1.726880
19	1	0	-0.070864	-2.781915	-2.358111
20	6	0	-1.866730	-1.803385	-1.506905
21	1	0	-2.756739	-2.255394	-1.917299

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
22	6	0	-3.189082	-0.193932	-0.137533
23	6	0	-3.766370	-0.679742	1.050115
24	6	0	-3.808383	0.793899	-0.925412
25	6	0	-4.996689	-0.140359	1.448229
26	6	0	-5.037955	1.304241	-0.490098
27	6	0	-5.627755	0.844032	0.687628
28	1	0	-5.459187	-0.498262	2.364890
29	1	0	-5.531337	2.072372	-1.080810
30	1	0	-6.581361	1.252683	1.012500
31	6	0	1.585289	-1.419143	-0.684634
32	6	0	2.556075	-0.967774	-1.594429
33	6	0	1.919327	-2.228000	0.423529
34	6	0	3.897605	-1.290004	-1.336016
35	6	0	3.269429	-2.515976	0.645920
36	6	0	4.256145	-2.042968	-0.221850
37	1	0	4.663804	-0.939390	-2.023874
38	1	0	3.545731	-3.129812	1.500028
39	1	0	5.301425	-2.276569	-0.035843
40	1	0	4.848008	3.169471	0.562621
41	15	0	-0.459813	0.940648	0.996131
42	7	0	-1.944471	-0.757980	-0.589728
43	7	0	0.187217	-1.167489	-0.938322
44	6	0	0.853657	-2.804662	1.325181
45	1	0	0.146159	-3.423996	0.759363
46	1	0	1.304896	-3.432755	2.099968
47	1	0	0.270168	-2.017591	1.815783
48	6	0	2.219801	-0.164434	-2.829520
49	1	0	2.512981	0.883493	-2.697422
50	1	0	2.767339	-0.550915	-3.697324
51	1	0	1.153270	-0.184886	-3.064140
52	6	0	-3.167174	1.300981	-2.194934
53	1	0	-2.182660	1.735242	-1.990304
54	1	0	-3.021507	0.498897	-2.929205
55	1	0	-3.790009	2.071937	-2.659343
56	6	0	-3.083162	-1.739167	1.880760
57	1	0	-2.836072	-2.626998	1.286656
58	1	0	-2.145319	-1.357357	2.302052
59	1	0	-3.725722	-2.053981	2.709154

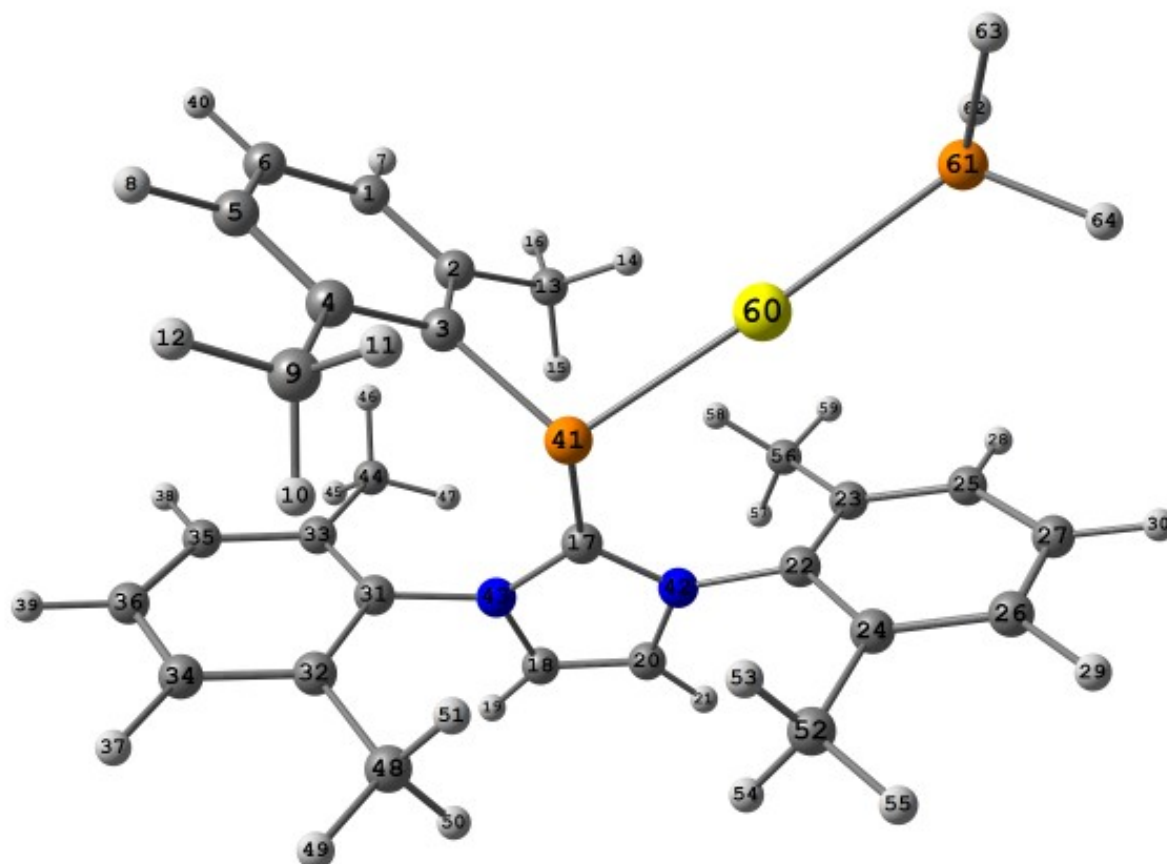
	1	2	3
	A	A	A
Frequency	27.2832	34.7198	42.8376
Reduced masse	3.9962	3.9655	4.2849
Frequency Constant	0.0018	0.0028	0.0046
IR Intensity	0.1139	0.1186	0.4022
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.491966
Thermal correction to Energy			0.521414
Thermal correction to Enthalpy			0.522358
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.431842
Sum of electronic and zero-point Energies			-1496.701554
Sum of electronic and thermal Energies			-1496.672106
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1496.671162
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1496.761679

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Valence	Population Rydberg	Total
C	1	-0.24044	1.99890	4.22767	0.01387	6.24044
C	2	-0.02616	1.99885	4.00769	0.01962	6.02616
C	3	-0.32390	1.99873	4.30038	0.02479	6.32390
C	4	-0.03442	1.99884	4.01605	0.01953	6.03442
C	5	-0.24893	1.99889	4.23615	0.01389	6.24893
C	6	-0.23021	1.99898	4.21480	0.01642	6.23021
H	7	0.23252	0.00000	0.76643	0.00105	0.76748
H	8	0.23130	0.00000	0.76764	0.00106	0.76870
C	9	-0.69049	1.99933	4.68257	0.00860	6.69049
H	10	0.23514	0.00000	0.76343	0.00143	0.76486
H	11	0.25606	0.00000	0.74281	0.00113	0.74394
H	12	0.23209	0.00000	0.76704	0.00087	0.76791
C	13	-0.68737	1.99933	4.67985	0.00819	6.68737
H	14	0.25193	0.00000	0.74709	0.00098	0.74807
H	15	0.24312	0.00000	0.75578	0.00111	0.75688
H	16	0.23203	0.00000	0.76710	0.00087	0.76797
C	17	0.11693	1.99917	3.84676	0.03714	5.88307
C	18	-0.08378	1.99895	4.06368	0.02114	6.08378
H	19	0.25847	0.00000	0.74095	0.00058	0.74153
C	20	-0.06521	1.99888	4.04602	0.02032	6.06521
H	21	0.25706	0.00000	0.74239	0.00055	0.74294
C	22	0.14112	1.99867	3.83918	0.02103	5.85888
C	23	-0.01498	1.99876	3.99898	0.01725	6.01498
C	24	-0.01791	1.99884	4.00197	0.01711	6.01791
C	25	-0.22557	1.99879	4.21305	0.01373	6.22557
C	26	-0.23503	1.99892	4.22245	0.01366	6.23503
C	27	-0.21905	1.99902	4.20428	0.01576	6.21905

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Valence	Population Rydberg	Total
H	28	0.23881	0.00000	0.76001	0.00118	0.76119
H	29	0.24012	0.00000	0.75892	0.00096	0.75988
H	30	0.24397	0.00000	0.75509	0.00094	0.75603
C	31	0.14327	1.99864	3.83484	0.02325	5.85673
C	32	-0.02045	1.99877	4.00399	0.01768	6.02045
C	33	-0.02343	1.99884	4.00776	0.01684	6.02343
C	34	-0.22064	1.99881	4.20806	0.01377	6.22064
C	35	-0.23472	1.99891	4.22207	0.01374	6.23472
C	36	-0.21901	1.99901	4.20430	0.01570	6.21901
H	37	0.23863	0.00000	0.76027	0.00110	0.76137
H	38	0.23959	0.00000	0.75945	0.00096	0.76041
H	39	0.24359	0.00000	0.75547	0.00094	0.75641
H	40	0.23652	0.00000	0.76234	0.00115	0.76348
P	41	0.26307	9.99847	4.70495	0.03351	14.73693
N	42	-0.46407	1.99914	5.43186	0.03306	7.46407
N	43	-0.46434	1.99914	5.43261	0.03259	7.46434
C	44	-0.70052	1.99933	4.69251	0.00868	6.70052
H	45	0.24861	0.00000	0.75032	0.00107	0.75139
H	46	0.24281	0.00000	0.75651	0.00068	0.75719
H	47	0.25888	0.00000	0.73997	0.00115	0.74112
C	48	-0.69568	1.99933	4.68799	0.00836	6.69568
H	49	0.25951	0.00000	0.73938	0.00111	0.74049
H	50	0.24599	0.00000	0.75332	0.00069	0.75401
H	51	0.24614	0.00000	0.75306	0.00080	0.75386
C	52	-0.69490	1.99933	4.68715	0.00842	6.69490
H	53	0.26129	0.00000	0.73779	0.00092	0.73871
H	54	0.24570	0.00000	0.75331	0.00099	0.75430
H	55	0.24312	0.00000	0.75620	0.00068	0.75688
C	56	-0.69888	1.99934	4.69117	0.00838	6.69888
H	57	0.24632	0.00000	0.75276	0.00092	0.75368
H	58	0.26398	0.00000	0.73490	0.00112	0.73602
H	59	0.24251	0.00000	0.75680	0.00069	0.75749
Total		0.00008	67.96891	151.46732	0.56369	219.99992

D.3.2 Comparaison de la stabilisé des complexes d'or

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 03W en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Tous les atomes (H, C, Cl, N et P) ont été calculés avec la base 6-31G*. L'atome d'or a été calculé en utilisant la base LANL2DZ ECP. Un calcul de fréquence a été effectué pour caractériser les structures[260]. Le modèle ne comporte qu'un 2,6-méthylphényle sur le phosphore et sur les azotes en lieu et place respectivement du mésityle et des 2,6-*i*propylphényles.

D.3.2.1 MesP=(NHC)AuPH₃⁺ : modèle de 4.3

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.373153	-2.914489	1.819549
2	6	0	-1.499910	-1.913477	1.371821
3	6	0	-1.513648	-1.550928	-0.000892
4	6	0	-2.375060	-2.230487	-0.903620
5	6	0	-3.225461	-3.229937	-0.409683
6	6	0	-3.234312	-3.568657	0.940725
7	1	0	-2.364705	-3.191615	2.871134
8	1	0	-3.886684	-3.748096	-1.099426
9	6	0	-2.404710	-1.942841	-2.391304
10	1	0	-2.635669	-0.893914	-2.601569
11	1	0	-1.444334	-2.163949	-2.872820
12	1	0	-3.165984	-2.558261	-2.880302
13	6	0	-0.560119	-1.294842	2.379241
14	1	0	0.488238	-1.481258	2.109320
15	1	0	-0.681584	-0.209042	2.451438

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
16	1	0	-0.730425	-1.713829	3.375793
17	6	0	-0.550756	1.253433	0.135837
18	6	0	-1.499602	3.173270	0.855795
19	1	0	-2.313942	3.833793	1.110741
20	6	0	-0.157766	3.348871	0.889131
21	1	0	0.444776	4.196700	1.175871
22	6	0	1.862799	2.055815	0.291353
23	6	0	2.645239	1.850943	1.444598
24	6	0	2.422174	2.283203	-0.981517
25	6	0	4.037863	1.836411	1.285611
26	6	0	3.819631	2.257934	-1.086207
27	6	0	4.621206	2.034743	0.033590
28	1	0	4.666348	1.687126	2.159833
29	1	0	4.278440	2.436724	-2.054990
30	1	0	5.703519	2.038225	-0.065835
31	6	0	-3.082926	1.447000	0.049748
32	6	0	-3.516762	1.626993	-1.280944
33	6	0	-3.929614	0.987414	1.072365
34	6	0	-4.830936	1.257060	-1.585954
35	6	0	-5.239647	0.636466	0.713083
36	6	0	-5.684034	0.756068	-0.600725
37	1	0	-5.192336	1.383333	-2.603062
38	1	0	-5.915134	0.272723	1.483205
39	1	0	-6.703428	0.480025	-0.855829
40	1	0	-3.900314	-4.345879	1.305995
41	15	0	-0.339849	-0.333036	-0.777155
42	7	0	0.424942	2.165910	0.444277
43	7	0	-1.738201	1.889374	0.381108
44	6	0	-3.507338	0.863362	2.518332
45	1	0	-4.300427	1.232916	3.177304
46	1	0	-3.330350	-0.186285	2.778778
47	1	0	-2.596536	1.421876	2.747759
48	6	0	-2.628309	2.231264	-2.344102
49	1	0	-3.194537	2.391578	-3.265810
50	1	0	-2.224843	3.202251	-2.031393
51	1	0	-1.776564	1.583467	-2.581927
52	6	0	1.570145	2.566484	-2.196195
53	1	0	1.019008	1.675911	-2.522106
54	1	0	0.832521	3.353365	-2.001651
55	1	0	2.194534	2.894216	-3.031951
56	6	0	2.033475	1.689208	2.816745
57	1	0	1.602007	2.630680	3.179573

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
58	1	0	1.234349	0.942738	2.826133
59	1	0	2.792919	1.380792	3.540753
60	79	0	1.834606	-1.186717	-0.328673
61	15	0	3.972584	-2.242810	-0.172819
62	1	0	4.458391	-2.585134	1.104430
63	1	0	4.133365	-3.476970	-0.832414
64	1	0	5.086481	-1.544587	-0.678180

	1 A	2 A	3 A
Frequency	14.9240	30.2879	36.8586
Reduced masse	3.6824	2.5394	3.6914
Frequency Constant	0.0005	0.0014	0.0030
IR Intensity	0.1985	0.0863	0.6953
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.522058
Thermal correction to Energy			0.557169
Thermal correction to Enthalpy			0.558113
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.452120
Sum of electronic and zero-point Energies			-1975.168573
Sum of electronic and thermal Energies			-1975.133462
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1975.132518
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1975.238512

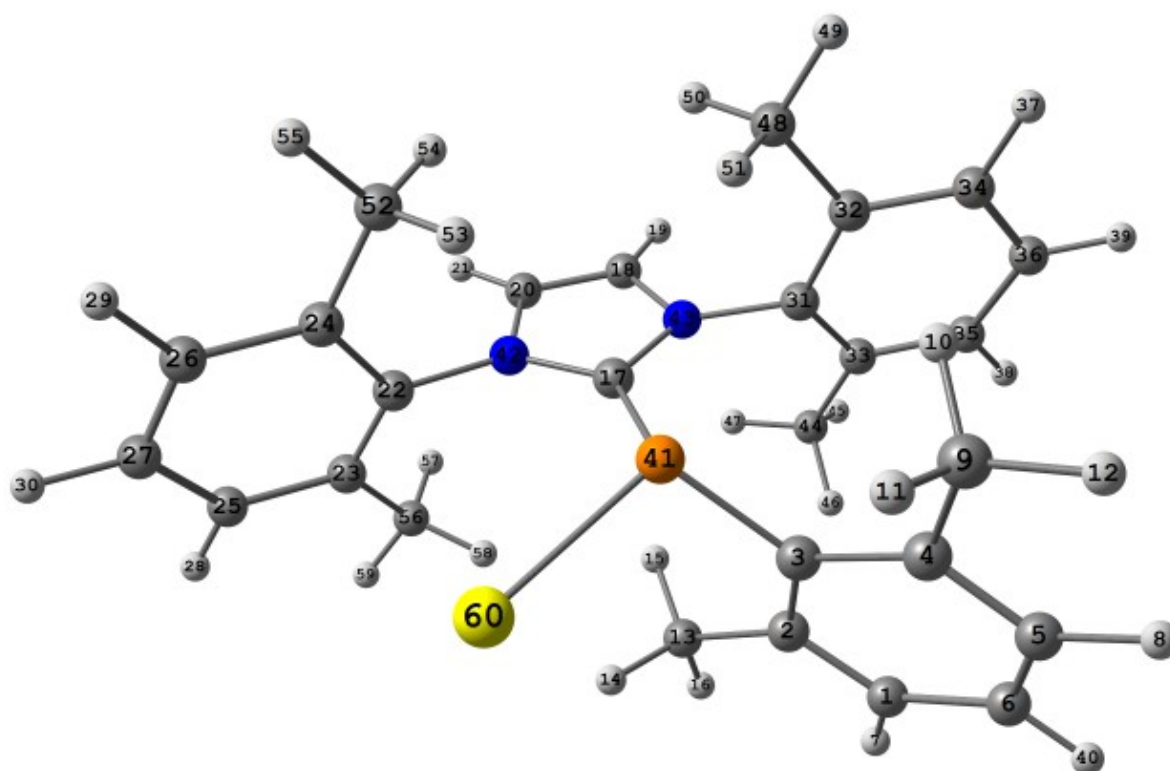
Atom	Number	Natural		Natural Population		Total
		Charge	Core	Valence	Rydberg	
C	1	-0.23961	1.99890	4.22690	0.01381	6.23961
C	2	-0.02679	1.99883	4.00840	0.01956	6.02679
C	3	-0.34526	1.99870	4.32098	0.02558	6.34526
C	4	-0.01417	1.99885	3.99591	0.01940	6.01417
C	5	-0.22978	1.99890	4.21699	0.01389	6.22978
C	6	-0.20479	1.99898	4.18988	0.01592	6.20479
H	7	0.24449	0.00000	0.75461	0.00090	0.75551
H	8	0.24746	0.00000	0.75163	0.00090	0.75254
C	9	-0.69509	1.99933	4.68749	0.00827	6.69509
H	10	0.25035	0.00000	0.74864	0.00102	0.74965
H	11	0.25177	0.00000	0.74729	0.00094	0.74823
H	12	0.25066	0.00000	0.74862	0.00072	0.74934
C	13	-0.67976	1.99932	4.67136	0.00908	6.67976
H	14	0.24157	0.00000	0.75727	0.00116	0.75843
H	15	0.22932	0.00000	0.76931	0.00137	0.77068
H	16	0.25116	0.00000	0.74820	0.00064	0.74884
C	17	0.20228	1.99908	3.76004	0.03860	5.79772

D. STRUCTURES CALCULÉES

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
C	18	-0.04919	1.99896	4.03051	0.01971	6.04919
H	19	0.27793	0.00000	0.72151	0.00056	0.72207
C	20	-0.05202	1.99896	4.03547	0.01759	6.05202
H	21	0.27489	0.00000	0.72451	0.00060	0.72511
C	22	0.12295	1.99863	3.85741	0.02101	5.87705
C	23	-0.02112	1.99883	4.00608	0.01621	6.02112
C	24	-0.01734	1.99883	4.00217	0.01634	6.01734
C	25	-0.23426	1.99892	4.22123	0.01412	6.23426
C	26	-0.22767	1.99892	4.21473	0.01402	6.22767
C	27	-0.21164	1.99900	4.19697	0.01567	6.21164
H	28	0.25258	0.00000	0.74656	0.00086	0.74742
H	29	0.25452	0.00000	0.74464	0.00084	0.74548
H	30	0.25736	0.00000	0.74183	0.00081	0.74264
C	31	0.11361	1.99863	3.86697	0.02079	5.88639
C	32	-0.02669	1.99883	4.01191	0.01595	6.02669
C	33	-0.01904	1.99883	4.00383	0.01638	6.01904
C	34	-0.22720	1.99891	4.21451	0.01378	6.22720
C	35	-0.22112	1.99892	4.20849	0.01371	6.22112
C	36	-0.20136	1.99900	4.18697	0.01540	6.20136
H	37	0.25144	0.00000	0.74772	0.00083	0.74856
H	38	0.25166	0.00000	0.74751	0.00083	0.74834
H	39	0.25696	0.00000	0.74222	0.00082	0.74304
H	40	0.25277	0.00000	0.74630	0.00093	0.74723
P	41	0.28971	9.99820	4.66228	0.04981	14.71029
N	42	-0.40593	1.99913	5.37988	0.02692	7.40593
N	43	-0.40039	1.99912	5.37224	0.02903	7.40039
C	44	-0.69786	1.99933	4.69034	0.00819	6.69786
H	45	0.26114	0.00000	0.73824	0.00062	0.73886
H	46	0.26341	0.00000	0.73557	0.00102	0.73659
H	47	0.23832	0.00000	0.76090	0.00078	0.76168
C	48	-0.70164	1.99933	4.69396	0.00835	6.70164
H	49	0.25842	0.00000	0.74098	0.00061	0.74158
H	50	0.24793	0.00000	0.75111	0.00097	0.75207
H	51	0.25479	0.00000	0.74393	0.00127	0.74521
C	52	-0.70044	1.99933	4.69266	0.00845	6.70044
H	53	0.25932	0.00000	0.73932	0.00136	0.74068
H	54	0.25199	0.00000	0.74711	0.00090	0.74801
H	55	0.25951	0.00000	0.73991	0.00058	0.74049
C	56	-0.69701	1.99933	4.68927	0.00841	6.69701
H	57	0.25615	0.00000	0.74297	0.00088	0.74385
H	58	0.25032	0.00000	0.74853	0.00114	0.74968
H	59	0.25712	0.00000	0.74226	0.00062	0.74288

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
Au	60	0.20488	67.99500	10.79274	0.00739	78.79512
P	61	0.08301	9.99872	4.85856	0.05971	14.91699
H	62	0.05608	0.00000	0.94329	0.00063	0.94392
H	63	0.06176	0.00000	0.93761	0.00064	0.93824
H	64	0.05757	0.00000	0.94162	0.00081	0.94243
Total		1.00000	145.96255	169.40884	0.62861	316.00000

D.3.3 MesP=(NHC)Au⁺



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.596241	-2.714102	1.729989
2	6	0	-1.569225	-1.860820	1.306555
3	6	0	-1.526814	-1.467618	-0.058499
4	6	0	-2.488411	-1.972793	-0.979329
5	6	0	-3.494100	-2.823871	-0.503673
6	6	0	-3.555695	-3.190262	0.838509
7	1	0	-2.631479	-3.020654	2.772421
8	1	0	-4.233801	-3.206717	-1.201620

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
9	6	0	-2.472522	-1.649522	-2.460762
10	1	0	-2.574417	-0.575839	-2.650416
11	1	0	-1.547427	-1.981479	-2.947394
12	1	0	-3.303325	-2.153625	-2.963148
13	6	0	-0.532756	-1.447544	2.322004
14	1	0	0.460391	-1.833697	2.053391
15	1	0	-0.439315	-0.360371	2.408218
16	1	0	-0.785379	-1.837278	3.312446
17	6	0	-0.092919	1.125925	0.173841
18	6	0	-0.687928	3.144599	0.976410
19	1	0	-1.372034	3.928302	1.263550
20	6	0	0.665703	3.077547	1.004641
21	1	0	1.409577	3.792231	1.321259
22	6	0	2.428403	1.488979	0.308722
23	6	0	3.178129	1.076629	1.427697
24	6	0	2.994933	1.690641	-0.964854
25	6	0	4.538871	0.809548	1.224369
26	6	0	4.360223	1.411273	-1.111972
27	6	0	5.124326	0.968537	-0.032328
28	1	0	5.143566	0.484831	2.066713
29	1	0	4.825612	1.554831	-2.083209
30	1	0	6.182275	0.761341	-0.166612
31	6	0	-2.554426	1.750588	0.125128
32	6	0	-2.960079	2.043178	-1.194785
33	6	0	-3.458074	1.409104	1.145910
34	6	0	-4.319914	1.905649	-1.493661
35	6	0	-4.810041	1.289586	0.791172
36	6	0	-5.236736	1.520291	-0.513807
37	1	0	-4.663412	2.124068	-2.501242
38	1	0	-5.531646	1.020499	1.558254
39	1	0	-6.289430	1.425379	-0.764959
40	1	0	-4.340841	-3.855596	1.187271
41	15	0	-0.204431	-0.436787	-0.840983
42	7	0	1.029622	1.835409	0.501277
43	7	0	-1.149464	1.945423	0.453320
44	6	0	-3.053331	1.175519	2.583364
45	1	0	-3.766363	1.658674	3.259874
46	1	0	-3.059492	0.104778	2.816112
47	1	0	-2.058670	1.562280	2.817789
48	6	0	-1.993765	2.525719	-2.253164
49	1	0	-2.540361	2.870377	-3.135239
50	1	0	-1.382132	3.362731	-1.896083

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
51	1	0	-1.307354	1.734511	-2.577997
52	6	0	2.187573	2.194036	-2.138285
53	1	0	1.490652	1.432382	-2.509642
54	1	0	1.597982	3.081273	-1.880338
55	1	0	2.848324	2.464184	-2.966395
56	6	0	2.570938	0.937032	2.804177
57	1	0	2.238788	1.903093	3.204213
58	1	0	1.703982	0.269769	2.804044
59	1	0	3.305222	0.530176	3.504663
60	79	0	1.780369	-1.565336	-0.386299

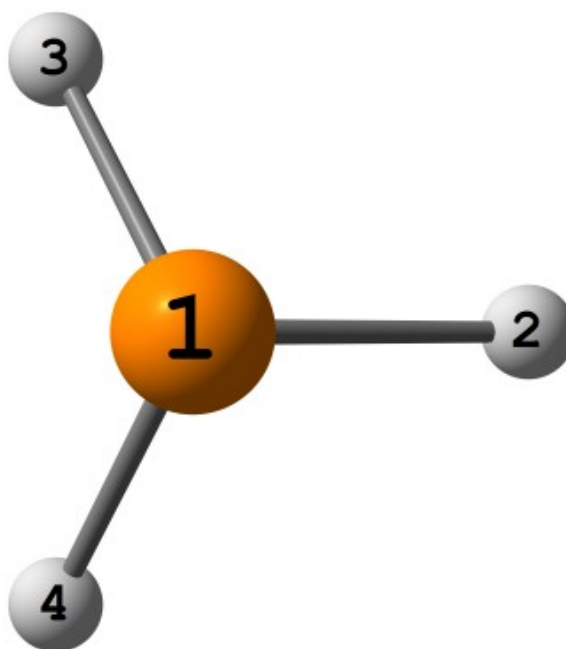
	1	2	3
	A	A	A
Frequency	18.3916	29.8262	39.8073
Reduced masse	6.7973	3.6932	4.7986
Frequency Constant	0.0014	0.0019	0.0045
IR Intensity	0.0642	0.0341	0.0753
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.494532
Thermal correction to Energy			0.526067
Thermal correction to Enthalpy			0.527012
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.429884
Sum of electronic and zero-point Energies			-1632.008628
Sum of electronic and thermal Energies			-1631.977092
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1631.976148
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1632.073276

Atom	Number	Natural		Natural Population		
		Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
C	1	-0.23608	1.99890	4.22337	0.01381	6.23608
C	2	-0.01532	1.99883	3.99676	0.01972	6.01532
C	3	-0.38965	1.99870	4.36416	0.02679	6.38965
C	4	-0.00600	1.99885	3.98753	0.01961	6.00600
C	5	-0.22810	1.99890	4.21528	0.01393	6.22810
C	6	-0.19065	1.99899	4.17592	0.01575	6.19065
H	7	0.24847	0.00000	0.75064	0.00090	0.75153
H	8	0.25113	0.00000	0.74796	0.00090	0.74887
C	9	-0.70002	1.99933	4.69207	0.00862	6.70002
H	10	0.25011	0.00000	0.74863	0.00126	0.74989
H	11	0.25590	0.00000	0.74303	0.00108	0.74410
H	12	0.25635	0.00000	0.74292	0.00073	0.74365
C	13	-0.68638	1.99932	4.67796	0.00911	6.68638
H	14	0.24746	0.00000	0.75172	0.00082	0.75254

D. STRUCTURES CALCULÉES

Atom	Number	Natural Charge	Core	Natural Population Valence	Rydberg	Total
H	15	0.23044	0.00000	0.76808	0.00148	0.76956
H	16	0.25618	0.00000	0.74319	0.00063	0.74382
C	17	0.18009	1.99906	3.77992	0.04093	5.81991
C	18	-0.04511	1.99897	4.02675	0.01940	6.04511
H	19	0.28102	0.00000	0.71843	0.00055	0.71898
C	20	-0.04242	1.99897	4.02625	0.01721	6.04242
H	21	0.27930	0.00000	0.72010	0.00061	0.72070
C	22	0.11127	1.99862	3.86872	0.02138	5.88873
C	23	-0.02509	1.99882	4.00979	0.01647	6.02509
C	24	-0.02291	1.99882	4.00768	0.01641	6.02291
C	25	-0.22708	1.99892	4.21414	0.01403	6.22708
C	26	-0.22373	1.99891	4.21090	0.01391	6.22373
C	27	-0.20041	1.99900	4.18597	0.01544	6.20041
H	28	0.25631	0.00000	0.74290	0.00079	0.74369
H	29	0.25694	0.00000	0.74228	0.00078	0.74306
H	30	0.26204	0.00000	0.73723	0.00074	0.73796
C	31	0.10645	1.99863	3.87397	0.02095	5.89355
C	32	-0.02937	1.99884	4.01448	0.01605	6.02937
C	33	-0.01809	1.99883	4.00300	0.01626	6.01809
C	34	-0.22589	1.99891	4.21316	0.01382	6.22589
C	35	-0.21950	1.99892	4.20683	0.01375	6.21950
C	36	-0.19848	1.99900	4.18409	0.01539	6.19848
H	37	0.25371	0.00000	0.74547	0.00082	0.74629
H	38	0.25385	0.00000	0.74533	0.00082	0.74615
H	39	0.25939	0.00000	0.73982	0.00079	0.74061
H	40	0.25663	0.00000	0.74250	0.00087	0.74337
P	41	0.45279	9.99841	4.49745	0.05135	14.54721
N	42	-0.39140	1.99913	5.36501	0.02726	7.39140
N	43	-0.39000	1.99912	5.36189	0.02899	7.39000
C	44	-0.69897	1.99933	4.69140	0.00825	6.69897
H	45	0.26412	0.00000	0.73527	0.00061	0.73588
H	46	0.26348	0.00000	0.73550	0.00103	0.73652
H	47	0.23862	0.00000	0.76064	0.00074	0.76138
C	48	-0.70126	1.99933	4.69352	0.00841	6.70126
H	49	0.26248	0.00000	0.73693	0.00059	0.73752
H	50	0.24847	0.00000	0.75061	0.00091	0.75153
H	51	0.25239	0.00000	0.74599	0.00162	0.74761
C	52	-0.69950	1.99933	4.69160	0.00856	6.69950
H	53	0.25504	0.00000	0.74325	0.00172	0.74496
H	54	0.24932	0.00000	0.74980	0.00088	0.75068
H	55	0.26347	0.00000	0.73597	0.00057	0.73653
C	56	-0.69713	1.99933	4.68927	0.00853	6.69713

Atom	Number	Natural		Natural Population		
		Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
H	57	0.25317	0.00000	0.74597	0.00087	0.74683
H	58	0.24861	0.00000	0.75020	0.00119	0.75139
H	59	0.26135	0.00000	0.73806	0.00059	0.73865
Au	60	0.24221	67.99304	10.75807	0.00669	78.75779
Total		1.00000	135.96206	161.46529	0.57264	298.00000

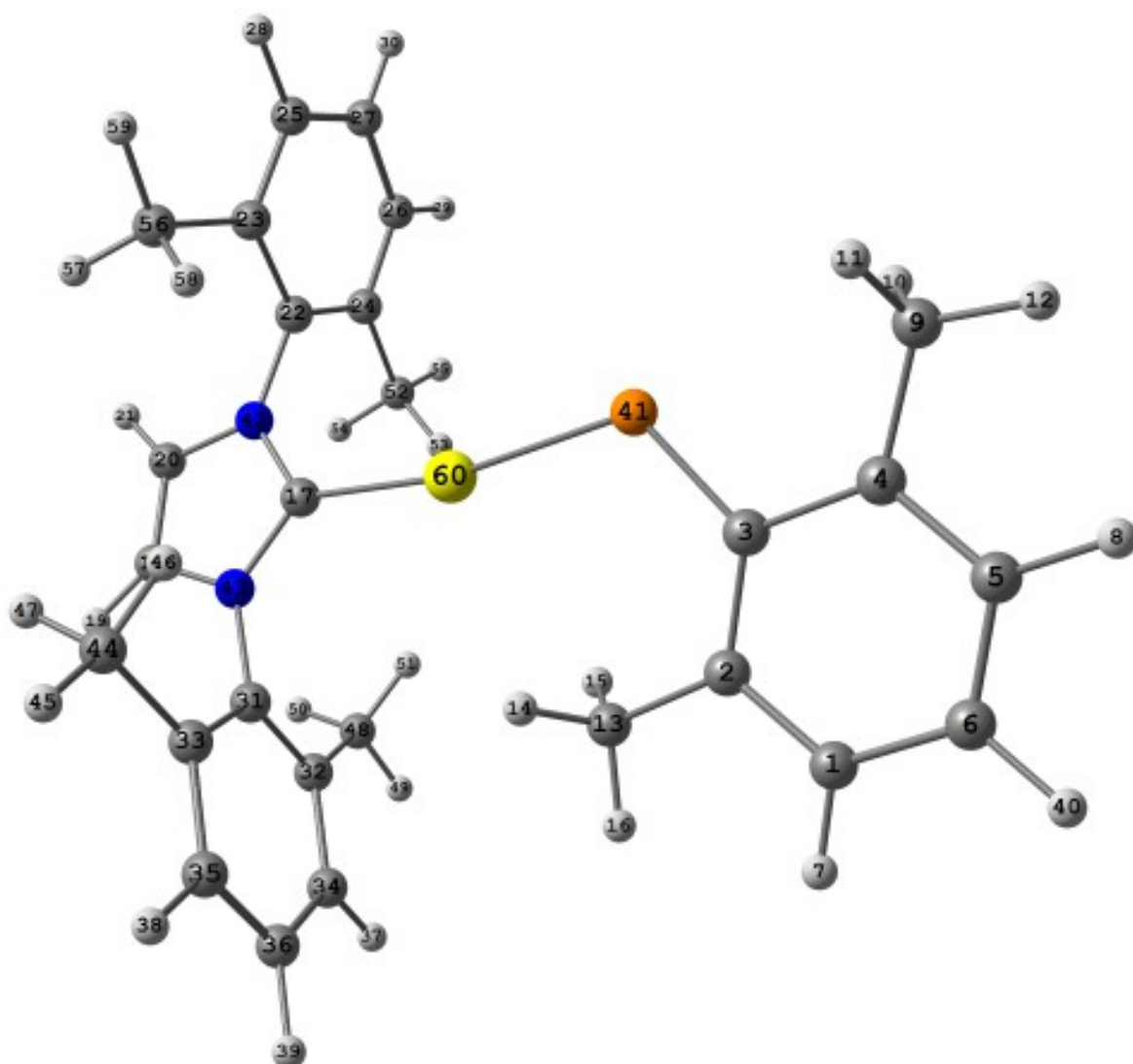
D.3.4 PH₃

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.000000	0.000000	0.128297
2	1	0	0.000000	1.198183	-0.641485
3	1	0	-1.037657	-0.599092	-0.641485
4	1	0	1.037657	-0.599092	-0.641485

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	1050.2275	1167.6687	1167.6687
Reduced masse	1.0756	1.0255	1.0255
Frequency Constant	0.6990	0.8238	0.8238
IR Intensity	21.1460	12.0171	12.0164

Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.024197
Thermal correction to Energy	0.027098
Thermal correction to Enthalpy	0.028042
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.004191
Sum of electronic and zero-point Energies	-343.115363
Sum of electronic and thermal Energies	-343.112461
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-343.111517
Sum of electronic and thermal Free Energies	-343.135369

D.3.5 MesP=Au–NHC⁺



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
1	6	0	-5.269587	0.402045	-0.558975
2	6	0	-3.923493	0.084192	-0.407865
3	6	0	-3.559882	-1.267229	-0.018959
4	6	0	-4.620064	-2.246551	0.193845
5	6	0	-5.947210	-1.857272	0.030172
6	6	0	-6.270367	-0.551079	-0.341468
7	1	0	-5.550878	1.408985	-0.852782
8	1	0	-6.741367	-2.580007	0.191202
9	6	0	-4.360072	-3.682572	0.596811
10	1	0	-3.718975	-4.203676	-0.120582
11	1	0	-3.867669	-3.752309	1.572070
12	1	0	-5.306909	-4.225745	0.660251
13	6	0	-2.921815	1.178346	-0.669017
14	1	0	-2.325462	1.405434	0.220884
15	1	0	-2.221407	0.905773	-1.464896
16	1	0	-3.434876	2.095518	-0.970491
17	6	0	1.681379	0.611258	0.007807
18	6	0	3.256452	2.233277	0.030937
19	1	0	3.631821	3.244820	0.062867
20	6	0	3.901066	1.037372	-0.030148
21	1	0	4.952420	0.795347	-0.065992
22	6	0	3.200009	-1.366394	-0.105255
23	6	0	3.386284	-2.066057	1.100209
24	6	0	3.300238	-1.972883	-1.370003
25	6	0	3.678672	-3.433502	1.011761
26	6	0	3.593697	-3.342397	-1.405239
27	6	0	3.781525	-4.066413	-0.227405
28	1	0	3.829376	-4.002181	1.925460
29	1	0	3.679373	-3.840202	-2.367457
30	1	0	4.013167	-5.126848	-0.275524
31	6	0	0.866544	2.969732	0.120086
32	6	0	0.420909	3.550895	-1.080596
33	6	0	0.389500	3.358046	1.385039
34	6	0	-0.550064	4.557252	-0.987896
35	6	0	-0.581849	4.367550	1.424877
36	6	0	-1.046440	4.963171	0.251506
37	1	0	-0.910489	5.029633	-1.897986
38	1	0	-0.966551	4.693315	2.387693
39	1	0	-1.792226	5.751775	0.303879
40	1	0	-7.313185	-0.270472	-0.466706
41	15	0	-1.927591	-1.898096	0.227867
42	7	0	2.921305	0.054499	-0.042291

D. STRUCTURES CALCULÉES

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Å)		
			X	Y	Z
43	7	0	1.896173	1.954025	0.052250
44	6	0	0.900178	2.725808	2.659099
45	1	0	0.440673	3.196916	3.532397
46	1	0	0.673177	1.653592	2.697560
47	1	0	1.987386	2.828687	2.758456
48	6	0	0.965425	3.123796	-2.424247
49	1	0	0.444605	3.644469	-3.232657
50	1	0	2.034511	3.349291	-2.521804
51	1	0	0.848784	2.045911	-2.586487
52	6	0	3.100276	-1.192675	-2.648760
53	1	0	2.085398	-0.782090	-2.716381
54	1	0	3.796229	-0.348937	-2.728480
55	1	0	3.258183	-1.835859	-3.518894
56	6	0	3.273558	-1.384524	2.444258
57	1	0	3.975778	-0.547825	2.541235
58	1	0	2.266588	-0.981708	2.608267
59	1	0	3.485895	-2.091000	3.251410
60	79	0	-0.125710	-0.423392	0.046865

	1	2	3
	A	A	A
Frequency	10.3380	13.2675	23.7804
Reduced masse	4.8239	4.8803	5.0042
Frequency Constant	0.0003	0.0005	0.0017
IR Intensity	0.5365	0.5828	0.5026
Zero-point correction (Hartree/Particle)			0.493310
Thermal correction to Energy			0.525711
Thermal correction to Enthalpy			0.526655
Thermal correction to Gibbs Free Energy			0.423921
Sum of electronic and zero-point Energies			-1632.000752
Sum of electronic and thermal Energies			-1631.968351
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1631.967407
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1632.070141

Bibliographie

- [1] Hartwig, J. *Organotransition Metal Chemistry, From Bonding to Catalysis*; University Science Book, 2010.
- [2] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals (5th Ed.)*; Wiley, 2009.
- [3] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [4] Baechler, R. D.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090–3093.
- [5] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. L. *Organic Chemistry : Structure And Function (4th Ed.)*; Freeman, 2002.
- [6] Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, *1*, 10–11.
- [7] Horner, L.; Winkler, H.; Rapp, A.; Mentrup, A.; Hoffmann, H.; Beck, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1961**, *2*, 161–166.
- [8] Le Floch, P. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627–681.
- [9] Lacombe, S.; Gonbeau, D.; Cabioch, J.-L.; Pellerin, B.; Denis, J.-M.; Pfister-Guillouzo, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6964–6967.
- [10] Weber, L.; Uthmann, S.; Stammel, H.-G.; Neumann, B.; Schoeller, W.-W.; Boese, R.; Bläser, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *12*, 2369–2381.
- [11] Mézailles, N.; Le Floch, P. *Current Organic Chemistry* **2006**, *10*, 3–25.
- [12] Le Floch, P.; Mathey, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *16*, 1295–1296.
- [13] Elschenbroich, C.; Bär, F.; Bilger, E.; Mahrwald, D.; Nowotny, M.; Metz, B. *Organometallics* **1993**, *12*, 3373–3378.
- [14] Elschenbroich, C.; Nowotny, M.; Behrendt, A.; Massa, W.; Wocadlo, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1343–1345.

- [15] Elschenbroich, C. ; Nowotny, M. ; Kroker, J. ; Behrendt, A. ; Massa, W. ; Wocadlo, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 157–167.
- [16] Elschenbroich, C. ; Voss, S. ; Schiemann, O. ; Lippek, A. ; Harms, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 4417–4424.
- [17] Elschenbroich, C. ; Nowotny, M. ; Behrendt, A. ; Harms, K. ; Wocadlo, S. ; Pebler, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6217–6219.
- [18] Mézailles, N. ; Ricard, L. ; Mathey, F. ; Le Floch, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *12*, 2233–2241.
- [19] Breit, B. ; Winde, R. ; Harms, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, *18*, 2681–2682.
- [20] Anorl, P. L. ; Cloke, F. G. N. ; Khan, K. ; Scott, P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 77–81.
- [21] Knoch, K. ; Kremer, F. ; Schmidt, U. ; Zenneck, U. ; Le Floch, P. ; Mathey, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 2713–2719.
- [22] Doux, M. ; Ricard, L. ; Mathey, F. ; Le Floch, P. ; Mézailles, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *4*, 687–698.
- [23] Carmichael, D. ; Le Floch, P. ; Mathey, F. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *77*, 255.
- [24] Le Floch, P. ; Mansuy, S. ; Ricard, L. ; Mathey, F. ; Jutand, A. ; Amatore, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 3267–3274.
- [25] Rosa, P. ; Ricard, L. ; Mathey, F. ; Le Floch, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3348–3352.
- [26] Rosa, P. ; Ricard, L. ; Le Floch, P. ; Mathey, F. ; Sini, G. ; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3154–3158.
- [27] Breit, B. *Chem. Commun.* **1996**, *17*, 2071–2072.
- [28] Breit, B. ; Winde, R. ; Mackewilz, T. ; Paciello, R. ; Harms, K. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106–3121.
- [29] DiMauro, E. F. ; Kozlowski, M. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, *3*, 439–444.
- [30] Regitz, M., Scherer, O. J., Eds. *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* ; Thieme, 1990.
- [31] Schleyer, P. v. R. ; Kost, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105–2109.
- [32] Gates, D. P. ; Tsang, C.-W. ; Wright, V. A. ; Yam, M. *Macromol. Symp.* **2003**, *196*, 271–278.

- [33] Van Der Knaap, T. A.; Bickelhaupt, F.; Kraaykamp, J.; Van Koten, G.; Bernards, J. P. C.; Edzes, H. T.; Veeman, W. S.; De Boer, E.; Baerends, E. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 1804–1811.
- [34] Krot, H. W.; Klein, S. I.; Meidine, M. F.; Nixon, J. F.; Harris, R. K.; Packer, K. J.; Reams, P. J. *Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 281–287.
- [35] Mathey, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 90–96.
- [36] Klebach, T. C.; Lourens, R.; Bickelhaupt, F.; Stam, C. H.; Van Herk, A. J. *Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 211–221.
- [37] Toyota, K.; Tashiro, K.; Yoshifuji, M. *Chem. Lett.* **1991**, 2079–2082.
- [38] Yoshifuji, M.; Ichikawa, Y.; Yamada, N.; Toyota, K. *Chem. Comm.* **1998**, 27–28.
- [39] Brauer, D. J.; Liek, C.; Stelzer, O. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 106–112.
- [40] Appel, R.; Niemann, B.; Siabalis, N. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 299–306.
- [41] Appel, R.; Casser, C.; Knoch, F. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 213–217.
- [42] Gudat, D.; Niecke, E. *Organometallics* **1986**, *5*, 593–595.
- [43] Jouaiti, A.; Geoffroy, M.; Terron, G.; Bernardinelli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2251–2258.
- [44] Jouaiti, A.; Geoffroy, M.; Terron, G.; Bernardinelli, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 155–156.
- [45] Jouaiti, A.; Geoffroy, M.; Bernardinelli, G. *Chem. Commun.* **1996**, *3*, 437–438.
- [46] Ito, S.; Liang, H.; Yoshifuji, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2531–2535.
- [47] Liang, H.; Nishide, K.; Ito, S.; Yoshifuji, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8297–8300.
- [48] Ozawa, F.; Nawagishi, S.; Ishiyama, T.; Yoshifuji, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 1325–1332.
- [49] Ozawa, F.; Ishiyama, T.; Yamamoto, S.; Kawagishi, S.; Murakami, H.; Yoshifuji, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 1698–1707.
- [50] Hayashi, A.; Yoshitomi, T.; Umeda, K.; Okazaki, M.; Ozawa, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 2321–2327.
- [51] Van Der Knaap, T.; Jenneskens, L. W.; Meeuwissen, H. J.; Bickelhaupt, F.; Walther, D.; Dinjus, E.; Uhlig, E.; Spek, L., Anthony J. *Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C33–C36.
- [52] Kraaijkamp, J. G.; Van Koten, G.; Van Der Knaap, T.; Bickelhaupt, F. *Organometallics* **1986**, *5*, 2014–2020.

- [53] Hayashi, K. ; Natakani, M. ; Hayashi, A. ; Takano, M. ; Okazaki, M. ; Toyota, K. ; Yoshifuji, M. ; Ozawa, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 1970–1972.
- [54] Nakajima, Y. ; Nakatani, M. ; Hayashi, K. ; Shiraishi, Y. ; Takita, R. ; Okazaki, M. ; Ozama, F. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1713–1722.
- [55] Nakajima, Y. ; Nakao, Y. ; Sakaki, S. ; Tamada, Y. ; Ono, T. ; Ozawa, F. *Organometallics* **2007**, *26*, 5246–5249.
- [56] Ito, S. ; Kusano, S. ; Morita, N. ; Mikami, K. ; Yoshifuji, M. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 291–296.
- [57] Ozawa, F. ; Yamamoto, S. ; Kawagishi, S. ; Hiraoka, M. ; Ikeda, S. ; Minami, T. ; Ito, S. ; Yoshifuji, M. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 972–973.
- [58] Toyota, K. ; Masaki, K. ; Abe, T. ; Yoshifuji, M. *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 221–222.
- [59] Yoshifuji, M. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2003**, *61*, 1116–1123.
- [60] Ikeda, S. ; Ohhata, F. ; Miyoshi, M. ; Tanaka, R. ; Minami, T. ; Ozawa, F. ; Yoshifuji, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4512–4513.
- [61] Minami, T. ; Okamoto, H. ; Ikeda, S. ; Tanaka, R. ; Ozawa, F. ; Yoshifuji, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4501–4503.
- [62] Ozawa, F. ; Okamoto, H. ; Kawagishi, S. ; Yamamoto, S. ; Minami, T. ; Yoshifuji, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968–10969.
- [63] Gajare, A. S. ; Toyota, K. ; Yoshifuji, M. ; Ozama, F. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6504–6506.
- [64] Gajare, A. S. ; Toyota, K. ; Yoshifuji, M. ; Ozama, F. *Chem. Commun.* **2004**, *17*, 1994–1995.
- [65] Daugulis, O. ; Brookhart, M. ; White, P. S. *Organometallics* **2002**, *21*, 5935–5943.
- [66] Deschamps, B. ; Le Goff, X. ; Ricard, L. ; Le Floch, P. *Heteroat. Chem.* **2007**, *18*, 363–371.
- [67] Murakami, H. ; Matsui, Y. ; Ozawa, F. ; Yoshifuji, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3151–3156.
- [68] Hayashi, A. ; Okazaki, M. ; Ozawa, F. *Organometallics* **2007**, *26*, 5246–5249.
- [69] Dugal-Tessier, J. ; Dake, G. R. ; Gates, D. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 6481–6486.
- [70] Weber, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425–2441.
- [71] Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [72] Freytag, M. ; Ito, S. ; Yoshifuji, M. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 693–700.

- [73] Weber, L.; Krümlberg, J.; Stammmler, H.-G.; Neumann, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2478–2482.
- [74] Weber, L.; Lassahn, U.; Stammmler, H.-G.; Neumann, B.; Karaghiosoff, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3272–3277.
- [75] Weber, L.; Uthmann, S.; Bögge, H.; Müller, A.; Stammmler, H.-G.; Neumann, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 3593–3598.
- [76] Boubekeur, L.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics* **2005**, *24*, 3856–3863.
- [77] Weber, L.; Meyer, M.; Stammmler, H.-G.; Beate, N. *Organometallics* **2003**, *22*, 5063–5068.
- [78] Weber, L. *Coordination Chemistry Review* **2005**, *249*, 741–763.
- [79] Klebach, T. C.; Lourens, R.; Bickelhaupt, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886–4888.
- [80] Recker, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242–254.
- [81] Markovski, L. N.; Romanenko, V. D. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019–6090.
- [82] Brauer, D. J.; Ciccu, A.; Fischer, J.; Heßler, G.; Stelzer, O. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 111–123.
- [83] Van Der Knaap, T. A.; Klebach, T. C.; Visser, F.; Bickelhaupt, F. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765–776.
- [84] Appel, R.; Peters, J.; Westerhaus, A. *Tetrahedron. Lett.* **1981**, *22*, 4957–4960.
- [85] Issleib, K.; Schmidt, H.; Leißing, E. *Z. Chem.* **1986**, *26*, 4957–4960.
- [86] Markovski, L. N.; Romanenko, V. D.; Kirsanov, A. V. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *18*, 31–34.
- [87] Yam, M.; Chong, J. H.; Tsang, C.-W.; Patrick, B. O.; Lam, A. E.; Gates, D. P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5225–5234.
- [88] Issleib, K.; Schmidt, H.; Meyer, H. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 47–57.
- [89] Becker, G.; Rössler, M.; Uhl, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 7–19.
- [90] Appel, R.; Casser, C.; Immenkepel, M.; Knoch, F. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1984**, *23*, 895.
- [91] Appel, R.; Immenkepel, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 7.
- [92] Tran Huy, N. H.; Ricard, L.; Mathey, F. *Organometallics* **1988**, *7*, 1791–1795.
- [93] Mercier, F.; Hugel-Le-Goff, C.; Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2397–2398.

- [94] Veits, Y. A. ; Karlstedt, N. B. ; Beletskaya, I. P. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4121–4124.
- [95] Yam, M. ; Tsang, C.-W. ; Gates, D. P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3719–3723.
- [96] Marinetti, A. ; Bauer, S. ; Ricard, L. ; Mathey, F. *Organometallics* **1990**, *9*, 793–798.
- [97] Marinetti, A. ; Ricard, L. ; Mathey, F. *Organometallics* **1990**, *9*, 788–793.
- [98] Marinetti, A. ; Le Floch, P. ; Mathey, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 1190–1195.
- [99] Le Floch, P. ; Marinetti, A. ; Ricard, L. ; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407–2410.
- [100] Breen, T. L. ; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914–11921.
- [101] Shah, S. ; Simpson, M. C. ; Smith, R. C. ; Protasiewicz, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6925–6926.
- [102] Shah, S. ; Protasiewicz, J. D. *Chem. Comm.* **1998**, 1585–1586.
- [103] Shah, S. ; Protasiewicz, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181–201.
- [104] Toyota, K. ; Tashiro, K. ; Yoshifuji, M. ; Miyahara, A. ; Hirotsu, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, C35–C42.
- [105] Van Der Knaap, T. A. ; Bickelhaupt, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1756–1757.
- [106] Morales-Morales, D. ; Jensen, C. M. *The Chemistry of Pincer Compounds* ; Elsevier, 2007.
- [107] Rybtchinski, B. ; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870–883.
- [108] Jensen, C. M. *Chem. Comm.* **1999**, 2443–2449.
- [109] Ohff, M. ; Ohff, A. ; Van Der Boom, M. E. ; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687–11688.
- [110] Beletskaya, I. P. ; Cheprakov, A. V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055–4082.
- [111] Selander, N. ; Szabó, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048–2076.
- [112] Bedford, R. B. ; Draper, S. M. ; Scully, P. N. ; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745–747.
- [113] Bolliger, J. L. ; Frech, C. M. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1075–1080.
- [114] Wang, H. ; Lui, J. ; Deng, Y. ; Min, T. ; Yu, G. ; Wu, X. ; Yang, Z. ; Lei, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1499–1507.

- [115] Liu, J.; Wang, H.; Zhang, H.; Wu, X.; Zhang, H.; Deng, Y.; Yang, Z.; Lei, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4437–4445.
- [116] Inés, B.; SanMartin, R.; Churrua, F.; Domínguez, E.; Urtiaga, M. K.; Arrior-tua, M. I. *Organometallics* **2008**, *27*, 2833–2839.
- [117] Olsson, D.; Nilsson, P.; El Lasnaou, M.; Wendt, O. F. *Dalton. Trans.* **2005**, *11*, 1924–1929.
- [118] Longmire, J. M.; Zhang, X.; Shang, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 4374–4379.
- [119] Aydin, J.; Kumar, K. S.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2585–2594.
- [120] Takenaka, K.; Minakawa, M.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12273–12281.
- [121] Feng, J.-J.; Chen, X.-F.; Shi, M.; Duan, W.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5562–5563.
- [122] Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [123] Albrecht, M.; Van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.
- [124] Van Der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [125] Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745–1776.
- [126] Britovsev, G. J. P.; Gibson, V. C.; Hoarau, O. D.; Spitzmesser, S. K.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3454–3465.
- [127] Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143–7144.
- [128] Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761–1779.
- [129] Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Science* **2007**, *317*, 790–792.
- [130] Jouaiti, A.; Geoffroy, M.; Bernardinelli, G. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5071–5074.
- [131] Orthaber, A.; Belaj, F.; Pietschnig, R. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 211–215.
- [132] Nakajima, Y.; Shiraishi, Y.; Tsuchimoto, T.; Ozawa, F. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 6332–6334.
- [133] Nakajima, Y.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Tamada, Y.; Ono, T.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9934–9936.
- [134] Angelici, R. J., Ed. *Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*; Wiley-VCH, 1990.

- [135] Yoshifuji, M. ; Shima, I. ; Ando, K. ; Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 933–936.
- [136] Aitken, R. A. ; Clasper, P. N. ; Wilson, N. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5271 – 5274.
- [137] Aitken, R. A. ; Masamba, W. ; Wilson, N. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8417–8420.
- [138] Böhm, V. P. W. ; Brookhart, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694–4696.
- [139] Masuda, J. D. ; Hoskin, A. J. ; Graham, T. W. ; Beddie, C. ; Fermin, M. C. ; Etkin, N. ; Stephan, D. W. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 8696–8707.
- [140] Navech, J. ; Germa, H. ; Mathieu, S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1988**, *35*, 247–260.
- [141] Menye-Biyogo, R. ; Delpech, F. ; Castel, A. ; Pimienta, V. ; Gornitzka, H. ; Rivière, P. *Organometallics* **2007**, *26*, 5091–5101.
- [142] Angeles Alvarez, M. ; Esther Garcia, M. ; Gonzalez, R. ; Ramos, A. ; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102–1115.
- [143] Masuda, J. D. ; Jantunen, K. C. ; Ozerov, O. V. ; Noonan, K. J. T. ; Gates, D. P. ; Scott, B. L. ; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408–2409.
- [144] Yoshifuji, M. ; Shima, I. ; Inamoto, N. ; Hirotsu, K. ; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [145] Yoshifuji, M. ; Sato, T. ; Inamoto, M. *Chem. Lett.* **1988**, 1735–1738.
- [146] Komen, C. M. D. ; Goede, S. J. ; Bickelhaupt, F. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *77*, 251.
- [147] Tokitoh, N. ; Sasamori, T. ; Takeda, N. ; Nagase, S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1473–1476.
- [148] Yoshifuji, M. ; Abe, M. ; Toyota, K. ; Goto, K. ; Inamoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1572–1575.
- [149] Komen, C. M. D. ; Kanter, F. J. J. d. ; Goede, S. J. ; Bickelhaupt, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1972-1999)* **1993**, *5*, 807–812.
- [150] Cowley, A. H. ; Kilduff, J. E. ; Norman, N. C. ; Pakulski, M. ; Atwood, J. L. ; Hunter, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4845–4846.
- [151] Cowley, A. H. ; Pakulski, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2125–2126.
- [152] Gouygou, M. ; Tachon, C. ; Koenig, M. ; Dubourg, A. ; Declercq, J. P. ; Jaud, J. ; Etemad-Moghadam, G. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5750–5756.

- [153] Gouygou, M. ; Tachon, C. ; Etemad-Moghadam, G. ; Koenig, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7411–7414.
- [154] Li, X. ; Lei, D. ; Chiang, M. Y. ; Gaspar, P. P. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *76*, 71.
- [155] Cowley, A. H. ; Gabbai, F. ; Schluter, R. ; Atwood, D. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144.
- [156] Navech, J. ; Revel, M. ; Kraemer, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 207–210.
- [157] Navech, J. ; Revel, M. ; Mathieu, S. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, *39*, 33–44.
- [158] Tsang, C. W. ; Rohrick, C. A. ; Saini, T. S. ; Patrick, B. O. ; Gates, D. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 1008–1010.
- [159] Tsang, C. W. ; Rohrick, C. A. ; Saini, T. S. ; Patrick, B. O. ; Gates, D. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 5913–5923.
- [160] Yoshifuji, M. ; Yoshimura, H. ; Toyota, K. *Chem. Lett.* **1990**, *5*, 827–830.
- [161] Houdard, R. ; Mézailles, N. ; Le Goff, X. F. ; Le Floch, P. *Organometallics* **2009**, *28*, 5952–5959.
- [162] Center, C. C. D. [http ://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4](http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4), Products->CSD->Elemental Radii.
- [163] Lide, D. R., Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. ; CRC, 2005-2006.
- [164] Orpen, A. G. ; Brammer, L. ; Allen, F. H. ; Kennard, O. ; Watson, D. G. ; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1972-1999)* **1989**, S1–S83.
- [165] Escudie, J. ; Couret, C. ; Ranaivonjatovo, H. ; Lazraq, M. ; Satge, J. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *31*, 27–32.
- [166] Becker, G. ; Uhl, W. ; Wessely, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 41–56.
- [167] Fuchs, E. P. O. ; Heydt, H. ; Regitz, M. ; Schoeller, W. W. ; Busch, T. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5111–5114.
- [168] Fuchs, E. ; Breit, B. ; Heydt, H. ; Schoeller, W. ; Busch, T. ; Krüger, C. ; Betz, P. ; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2843–2855.
- [169] Navech, J. ; Revel, M. ; Kraemer, R. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, *21*, 105–110.
- [170] Oehme, H. ; Leissring, E. ; Meyer, H. *Tetrahedron Lett* **1981**, *21*, 1141–1144.
- [171] Oehme, H. ; Leißring, E. ; Meyer, H. *Z. Chem.* **1981**, *21*, 407–408.

- [172] Issleib, K. ; Leißring, E. ; Riemer, M. ; Oehme, H. *Z. Chem.* **1983**, *23*, 99–100.
- [173] Weber, L. ; Kaminski, O. *Synthesis* **1995**, 158.
- [174] Weber, L. ; Kleinebekel, S. ; Rühlicke, A. ; Stammler, H.-G. ; Neumann, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1185–1191.
- [175] Arduengo III, A. J. ; Rasika Dias, H. V. ; Calabrese, J. C. *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 143–144.
- [176] Arduengo III, A. J. ; Calabrese, J. C. ; Cowley, A. H. ; Dias, H. V. R. ; Goerlich, J. R. ; Marshall, W. J. ; Riegel, B. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151–2158.
- [177] Arduengo III, A. J. ; Carmalt, C. J. ; Clyburne, J. A. C. ; Cowley, A. H. ; Pyati, R. *Chem. Commun.* **1997**, 981–982.
- [178] Back, O. ; Henry-Ellinger, M. ; Martin, C. D. ; Martin, D. ; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [179] Grobe, J. ; Le Van, D. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 801–821.
- [180] Grobe, J. ; Le Van, D. ; Nientiedt, J. ; Krebs, B. ; Dartmann, M. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 655–664.
- [181] Weber, L. ; Dembeck, G. ; Boese, R. ; Bläser, D. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1305–1308.
- [182] Navech, J. ; Majoral, J. ; Kraemer, R. *Tetrahedron Lett* **1983**, *24*, 5885–5886.
- [183] Kuntz, E. *Techniques de l'ingénieur* J5750.
- [184] Franke, R. ; Selent, D. ; Börner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732.
- [185] Karstedt, B. D. Platinum-vinylsiloxanes. 1973.
- [186] Sakaki, S. ; Sumimoto, M. ; Fukuhara, M. ; Sugimoto, M. ; Fujimoto, H. ; Matsuzaki, S. *Organometallics* **2002**, *21*, 3788–3802.
- [187] Frison, G. ; Sevin, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 105–111.
- [188] Bourissou, D. ; Guerret, O. ; Gabbaï, F. P. ; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [189] Vignolle, J. ; Cattoën, X. ; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [190] Aktas, H. ; Slootweg, J. C. ; Lammertsma, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102–2113.
- [191] Mathey, F. ; Huy, N. H. T. ; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938–2957.
- [192] Lammertsma, K. ; Vlaar, M. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127–1138.
- [193] Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 95–119.

- [194] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283.
- [195] Hou, Z.; Breen, T. L.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3158–3167.
- [196] Bonanno, J. B.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159–11160.
- [197] Niecke, E.; Hein, J.; Nieger, M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2290–2291.
- [198] Basuli, F.; Tomaszewski, J.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170–10171.
- [199] Malish, W.; Hirth, U.-A.; Grün, K.; Schmeusser, M.; Fey, O.; Weis, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2500–2502.
- [200] Melenkivitz, R.; Mindiola, D. J.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3846–3847.
- [201] Cowley, A. H.; Pellerin, B.; Atwood, J. L.; Bott, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734–6735.
- [202] Kilgore, U. J.; Fan, H.; Pink, M.; Urnezis, E.; Protasiewicz, J. D.; Mindiola, D. J. *Chem. Commun.* **2009**, *30*, 4521–4523.
- [203] Termaten, A. T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3196–3202.
- [204] Jansen, H.; Samuels, M. C.; Couzijn, E. P. A.; Slootweg, J. C.; Ehlers, A. W.; Chen, P.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1454–1458.
- [205] Graham, T. W.; Cariou, R. P.-Y.; Sánchez-Nieves, J.; Allen, A. E.; Udachin, K. A.; Regragui, R.; Carty, A. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2023–2026.
- [206] Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2404–2405.
- [207] Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 2657–2659.
- [208] Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 3927–3932.
- [209] Graham, T. W.; Udachin, K. A.; Zgierski, M. Z.; Carty, A. J. *Organometallics* **2011**, *30*, 1382–1388.
- [210] Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485.
- [211] Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *12*, 667–668.

- [212] Mercier, F. ; Deschamps, B. ; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9098–9100.
- [213] Marinetti, A. ; Ricard, L. ; Mathey, F. *Synthesis* **1992**, *1992*, 157–162.
- [214] Wit, J. B. M. ; van Eijkel, G. T. ; de Kanter, F. J. J. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2596–2599.
- [215] Aktas, H. ; Slootweg, J. C. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6666–6667.
- [216] Termaten, A. T. ; Nijbacker, T. ; Ehlers, A. W. ; Schakel, M. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; McKee, M. L. ; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4063–4072.
- [217] Barlett, R. A. ; Dias, H. V. R. ; Flynn, K. M. ; Olmstead, M. F. ; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5699–5703.
- [218] Termaten, A. T. ; Nijbacker, T. ; Schakel, M. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200–2208.
- [219] Champion, D. H. ; Cowley, A. H. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1791–1792.
- [220] Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 314–329.
- [221] Basuli, F. ; Watson, L. A. ; Huffman, J. C. ; Mindiola, D. J. *Dalton Trans.* **2003**, *22*, 4228–4229.
- [222] Aktas, H. ; Mulder, J. ; de Kanter, F. J. J. ; Slootweg, J. C. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Lutz, M. ; Spek, A. ; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13531–13537.
- [223] Breen, T. L. ; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4204–4205.
- [224] Waterman, R. ; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.
- [225] Marinetti, A. ; Mathey, F. *Organometallics* **1984**, *3*, 456–461.
- [226] Streubel, R. ; Wilkens, H. ; Jones, P. G. *Chem. Commun.* **1998**, *16*, 1761–1762.
- [227] Vlaar, M. J. M. ; Valkier, P. ; de Kanter, F. J. J. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Spek, A. L. ; Lutz, M. ; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3551–3557.
- [228] Streubel, R. ; Ostrowski, A. ; Wilkens, H. ; Ruthe, F. ; Jeske, J. ; Jones, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 378–381.
- [229] Tran Huy, N. H. ; Mathey, F. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *47*, 477–481.
- [230] Alcaraz, J.-M. ; Svara, J. ; Mathey, F. *Nouveau J. Chim.* **1986**, *10*, 321.
- [231] Wang, B. ; Lake, C. H. ; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1690–1695.

- [232] Svara, J. ; Mathey, F. *Organometallics* **1986**, *5*, 1159–1161.
- [233] Inubushi, Y. ; Tran Huy, N. H. ; Mathey, F. *Chem. Commun.* **1996**, *16*, 1903–1904.
- [234] Marinetti, A. ; Mathey, F. *Organometallics* **1987**, *6*, 2189–2191.
- [235] Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F. *Organometallics* **1997**, *16*, 4501–4504.
- [236] Wang, B. ; Nguyen, K. A. ; Srinivas, G. N. ; Watkins, C. L. ; Menzer, S. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 796–799.
- [237] Tran Huy, N. H. ; Mathey, F. *Organometallics* **1987**, *6*, 207–208.
- [238] Marinetti, A. ; Charrier, C. ; Mathey, F. ; Fischer, J. *Organometallics* **1985**, *4*, 2134–2138.
- [239] Tran Huy, N. H. ; Inubushi, Y. ; Ricard, L. ; Mathey, F. *Organometallics* **1997**, *16*, 2506–2508.
- [240] Marinetti, A. ; Mathey, F. *Organometallics* **1982**, *1*, 1488–1492.
- [241] Arduengo, A. J. Preparation of 1,3-disubstituted imidazolium salts. 1973.
- [242] Arduengo III, A. J. ; Krafczyk, R. ; Schmutzler, R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [243] Wang, Y. ; Xie, Y. ; King, R. B. ; Schaefer, H. F. ; Schleyer, P. v. R. ; Robinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.
- [244] Masuda, J. D. ; Scholler, W. W. ; Donnadiou, B. ; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055.
- [245] Masuda, J. D. ; Scholler, W. W. ; Donnadiou, B. ; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181.
- [246] Wang, Y. ; Xie, Y. ; Abraham, M. Y. ; Gilliard, R. J. J. ; Wei, P. ; Schaefer, H. F. ; Schleyer, P. v. R. ; Robinson, G. *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780.
- [247] Alvarez, M. A. ; Amor, I. ; Garcia, M. E. ; Ruiz, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7963–7965.
- [248] Arduengo III, A. J. ; Dias, H. V. R. ; Harlow, R. L. ; Kline, M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [249] Garralda, M. A. ; Oro, L. A. *Transition Met. Chem.* **1980**, *5*, 65–73.
- [250] Waddell, P. G. ; Slawin, A. M. Z. ; Woollins, J. D. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8620–8625.
- [251] Termaten, A. T. ; Aktas, H. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K. *Organometallics* **2003**, *22*, 1827–1834.

- [252] Aktas, H. ; Slootweg, J. C. ; Ehlers, A. W. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 5166–5172.
- [253] Neigishi, E.-I. ; Cederbaum, F. E. ; Takashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829–2832.
- [254] Eisch, J. J. ; Owuor, F. A. ; Otieno, P. O. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *20*, 4132–4134.
- [255] Weber, L. ; Lassahn, U. ; Stammler, H.-G. ; Beate, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4590–4597.
- [256] Weber, L. ; Noveski, G. ; Lassahn, U. ; Stammler, H.-G. ; Neumann, B. *Eur. J. Inorg. Chem.*
- [257] Ozawa, F. ; Yoshifuji, M. *Dalton Trans.* **2006**, 4987–4995.
- [258] Herrmann, W., Ed. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 85th ed. ; Thieme, 1996 ; Vol. 3.
- [259] Arduengo III, A. J. Preparation of 1,3-Disubstituted Imidazolium Salts. 1990.
- [260] Frisch, M. J. et al. Gaussian 03, Revision E.01. 2004.
- [261] Frisch, M. J. et al. Gaussian 03, Revision E.01. 2004.
- [262] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision B.01. 2010.